

Research Article / Araştırma Makalesi

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF CONTINUOUS E-GLASS FIBER REINFORCED POLYPROPYLENE COMPOSITES

D. Gülfem BAYDAR¹, Aylin BEKEM^{*1}, Mustafa DOĞU², Zafer GEMİCİ², Ahmet ÜNAL¹

¹*Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Esenler-İSTANBUL*

²*Mir Araştırma ve Geliştirme A.Ş., Yıldız Teknik Üniversitesi Teknoparkı, Esenler-İSTANBUL*

Received/Geliş: 11.04.2011 Revised/Düzelme: 21.11.2011 Accepted/Kabul: 12.12.2011

ABSTRACT

In today's applications of composite materials, they are expected to have low density and high corrosion resistance with high strength. Because of the fact, thermosetting polymers are used in production of plastic matrix composites. However, in the recent times the idea of using thermoplastic matrix composites is spread because lightweight constructions are now in the focus. The reason of this is the advantages of thermoplastics such as lower density, higher chemical resistance, high strain and recyclability. In this study, polypropylene (PP), a kind of thermoplastic polymer, matrix composites were produced with continuous roving E-glass reinforcement. Maleic anhydride based two compatibilizers with different melt flow and tensile strength specifications applied to improve the bonding between e-glass fiber and polypropylene matrix of PP matrix composites. Produced composites were both mechanically and physically tested. After tensile test was done for mechanical characterization, tensile strength values were determined and fracture shapes were observed. For physical characterization, composites samples were calcinated in order to determine effect of fiber volume ratio. As a result, the application of bonding adhesive increased the strength of composite by 65%, and the increase in wetting and bonding effect on reinforcement was observed in stereo light microscope photographs.

Keywords: Polypropylene composites, E-glass, mechanical characterization, wetting, bonding.

SÜREKLİ E-CAM FİBER TAKVİYELİ POLİPROPİLEN KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Kompozit malzemelerden, günümüz uygulamalarında, yüksek mukavemetle birlikte düşük yoğunluk ve yüksek korozyon direnci gibi özellikler de beklenmektedir. Bu kapsamda üretilen plastik matrisli kompozitlerde termoset matris kullanılmıştır. Ancak son zamanlarda hafif konstrüksiyon uygulamalarını arttırmaya doğru bir yönelme söz konusu olduğundan, termoplastik matrisli kompozitlerin kullanım fikri yaygınlaşmıştır. Bunun başlıca sebebi olarak termoplastiklerin daha düşük yoğunluğa, daha yüksek kimyasal dirence, yüksek gerinime sahip ve geri dönüşebilir olması gibi avantajları gösterilebilir. Bu sebeplerden yola çıkarak bu çalışmada termoplastik grubu bir polimer olan polipropilen (PP), bükümsüz sürekli E-camı fiber ile takviyelendirilerek üretilmiştir. PP kompozitlerde polipropilen matris ile e-camı fiber arasındaki yapışmayı iyileştirmek için maleik anhidrit bazlı, akış ve mukavemet özellikleri birbirinden farklı olan iki uyumlaştırıcı malzeme tatbik edilerek üretimler gerçekleştirilmiştir. Üretilen kompozitlerin mekanik ve fiziksel özellikleri tespit edilmiştir. Mekanik özellikler için kompozitler çekme testine tabi tutulmuş ve mukavemet değerleri saptanarak kopma şekilleri gözlenmiştir. Fiziksel özelliklerde ise önce fiber hacim oranının etkisini saptayabilmek için numuneler kalsinasyon testine tabi tutulmuştur. Çalışma sonucunda uyumlaştırıcı tatbikinin kompozit mukavemetini uyumlaştırıcısız kompozite göre %65 arttırdığı saptanmış ve uyumlaştırıcı kullanılan numunelerde takviye üzerindeki ıslanma ve yapışmanın artışı stereo mikroskobu fotoğraflarında görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: Polipropilen kompozitler, E-camı, mekanik özellik, ıslanma, yapışma.

* Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: aylinaltinbay@gmail.com, tel: (212) 383 46 87

1. GİRİŞ

Kimyasal ve/veya fiziksel özellikleri açısından birbirinden farklı iki veya daha fazla malzemenin aralarında ara yüzey oluşturarak, kimyasal bağ yapmaksızın meydana getirdikleri yeni malzeme grubuna kompozit malzemeler denir [1].

Kompozit malzemelerde bileşenler makro seviyede birleşir, birbirleri içinde çözünmezler ve makroskobik olarak homojen yapıdadırlar [1]. Kompozitlerin en önemli avantajı kompozit malzemenin özelliklerinin, kendisini oluşturan diğer bileşenlerden üstün olmasıdır. Kompozitler en genel anlamda matris malzemesinin türüne, takviye elemanlarının türüne ve kompozit yapının şekline göre sınıflandırılabilir. Matris malzemeleri olarak metaller, polimerler ve seramikler kullanılmakta olup; polimer matrislerin kullanım oranı günümüzde %90-95'i bulmaktadır [2].

İstenilen özelliğin iyileştirilmesi amacıyla, kompoziti oluşturan bileşenlerin malzemesi, şekli, boyutları ve kompozit yapının şeklinde çok çeşitli değişikliklerin yapılması mümkündür. Kompozit malzemeler takviye ve matris olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. Takviye malzemeleri matris içine gömülmüş durumda yer almaktadır ve çeşitli şekillerde olabilir [3]. Plastik matrisli kompozitlerde en çok kullanılan takviye elemanı olan fiber malzemelerin elastiklik modülleri yüksek ve buna bağlı olarak mukavemetleri iyi olduğu için, malzemeye yük taşıyıcı görevi görmektedirler. Fiberlerin matris içerisinde sürekli ya da süreksiz formda olması ile yönelimleri kompozitin mekanik değerlerini etkilemektedir. Matris malzemesi ise genellikle sürekli yapıda bulunur ve fiberlerden görece daha düşük elastiklik modülüne sahip olup; daha plastik özellik sergiledikleri için, iyi bir ara yüzey yardımıyla, malzemeye etkileyen yükü fiberlere aktarmaktadırlar [1, 2]. Matrisin bir diğer görevi de fiberleri bir arada tutarak izole etmektir. Bu sayede hem yapının bütünlüğü korunmuş olmakta; hem de fiberlerin ayrı ayrı hareket etmesine olanak verildiği için, çatlak ilerlemesinin azalması veya durdurulması sağlanmaktadır [3].

Kompozit malzemeler günümüzde havacılık ve uzay sanayinden otomotiv endüstrisine kadar pek çok alanda yaygın bir şekilde, metallere alternatif olarak kullanılmaktadır. Kullanımdaki bu artış ürün performansına ilişkin bilincin oluşmasıyla gelişmiş, üretilen parçaların hafifletilmesinin amaçlanmasıyla da küresel pazarda büyük bir yarış haline gelmiştir.

Günümüzde üretilen kompozitlerin çoğunun matris malzemesi olan plastikler, son on yıl boyunca en genel mühendislik malzemesi olmuştur. Hafiflikleri, kolay üretimleri ve korozyon dirençleri dolayısıyla otomobil, uçak parçalarında ve tüketim mallarında büyük oranda kullanılmaktadır. Plastikler levha, çubuk, toz, pelet ve granül şeklinde piyasada bulunabilmektedir. Gelişmiş üretim prosesleri yardımıyla nihai şekle yakın parçalar üretmek mümkün olmakta, yüksek yüzey kalitesi sağlanabilmekte ve bu nedenle talaşlı işlem gereksinimi ortadan kalkmaktadır. Bu özellikler ürüne düşük maliyet sağlamaktadır [2].

En genel ileri kompozitler, ince çaplı fiberler ile takviye edilmiş polimerden oluşan plastik matrisli kompozitlerdir. En çok tercih edilen kompozit olmasının nedeni de ucuz olmaları, yüksek mukavemetleri ve basit üretim prensipleridir. Örneğin, ağırlık bazında grafit/epoksi kompozitleri çeliklerden 5 kat daha dayanıklıdır [3].

Plastik matrisli kompozitler matris malzemesine göre iki gruba ayrılmaktadır: Termoset matrisli kompozitler ve termoplastik matrisli kompozitler. Termoset polimerler kurlenmeden sonra ergitilip tekrar işlenemez ve kaynaşmazlar. Termoplastikler ise sıcaklık ve basınçta tekrar şekillendirilebilen ve geri dönüşümü yapılabilen bir türdür. Termosete tipik örnek olarak epoksi, polyester, fenolik reçineler verilebilirken; termoplastiklerin en tipik örnekleri polipropilen (PP), polietilen (PE), polistiren (PS), polieter-eter-keton (PEEK) ve poliamidlerdir (PA) [1,3]. Çizelge 1' de termoset ve termoplastik polimer özellikleri arasındaki farklılıklar gösterilmiştir.

Şu an uygulamalarda %75-80 oranında termosetler kullanılmaktadır çünkü bunlar oda sıcaklığında sıvı ve oldukça akışkan (düşük viskoziteli) oldukları için takviye malzemelerini iyi ıslatmaktadır. Termoplastiklerin matris olarak kullanımına ise yeni başlanmıştır. Termoplastik polimer çeşitleri çok fazla olmasına rağmen, kompozitlerde matris olarak kullanılan

termoplastikler sınırlıdır. Ancak, termosetlerin çeşitli dezavantajları nedeniyle dünya çapında hızla termoplastik matrisli kompozitlere doğru bir yönelme söz konusudur.

Çizelge 1. Termoset ve termoplastikler arasındaki farklar [3]

Termoplastikler	Termosetler
Isıtma ve basınçta yumuşar ve böylece tamiri kolaydır	Isıtmada bozulur
Yüksek gerinmelerde kopar	Düşük gerinmelerde kopar
Uzun raf ömrü	Belirli raf ömrü
Tekrar proses edilebilir	Tekrar proses edilemez
Yapışkan değildir ve kullanımı kolaydır (özellikle poliolefin termoplastikler)	Yapışkandır
Kısa proses zamanı	Uzun kürleme zamanı
Yüksek üretim sıcaklığı ve viskozitesi (üretimini zorlaştırıyor)	Düşük üretim sıcaklığı
Mükemmel çözücü direnci	Vasat çözücü direnci

Termoplastikler düşük sıcaklıklarda sert halde bulunmakta, ısıtıldıklarında yumuşamakta ve tekrar şekillendirilebilmektedir. Üstün kırılma tokluğu, hammaddenin raf ömrünün uzun olması, geri dönüşüm kapasitesi ve sertleşme işlemi için organik çözücülere ihtiyaç duyulmamasından dolayı güvenli çalışma ortamı sağlaması gibi avantajları bulunmaktadır [1,5].

Termoplastik kompozitler termosetlerden ve metallerin çoğundan daha hafif olmalarından dolayı şu ana kadar otomotiv endüstrisi ve havacılık sanayisinde kendilerini göstermişlerdir [6]. Günümüz trendi hafif konstrüksiyonlara yönelik uygulamaları arttırmak yönündedir. Yüksek yük taşıma kapasitesinin yanında, ağırlığı azaltılmış ve düşük maliyetli malzemelere olan talep giderek artmaktadır. Bu talebi karşılayabilen termoplastik matrisli kompozitler termoset kompozitlere yakın mekanik özellikler gösterirken; üstün kimyasal dirence sahip olup, maliyetleri de daha uygundur. Bu uygulamalarda tercih edilen başlıca termoplastik matris malzemeleri PP, PBT, PPS, PA, POM, TPU, vb. olup, cam ve karbon gibi çeşitli fiberlerle, tercihen özel uyumlaştırıcı ilaveleriyle, takviyelendirilmiştir. Bu sayede petrol ve gaz endüstrisi, raylı taşımacılık sistemleri ve çeşitli yapısal elemanlarda kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır [7].

Bu termoplastik malzemeler arasında PP; düşük fiyatı, iyi yorulma ve darbe mukavemeti, iyi kimyasal direnci ile özel uygulamalar dışında öncelikle tercih edilmektedir. PP'nin homopolimer, blok-kopolimer ve rasgele-kopolimer olmak üzere üç temel çeşidi kullanımdadır (Çizelge 2).

Homopolimer PP, propilenin bir stereospesifik katalizör varlığında polimerize edilmesiyle elde edilmektedir. Homopolimerler, kopolimerlere göre daha rijittir ve yüksek sıcaklıklara karşı dirençleri daha iyidir. Fakat düşük sıcaklıklarda darbe dirençleri sınırlıdır [8].

PP homopolimeri farklı monomerlerle (genelde etilenle) kopolimerize edilmektedir ve oluşan PP kopolimerin özellikleri komonomerin türü ve miktarına bağlı olmaktadır. İki temel tür söz konusudur, bunlar: rasgele kopolimer ve blok kopolimerdir. Rasgele kopolimerler, gelişigüzel dağılımda ve tek bir kimyasal fazda ağırlıkça %1,5 ila 6 etilen veya bütülen gibi farklı monomerler içermektedir. Rasgele ve blok kopolimer arasındaki temel farklılık blok kopolimerde komonomerlerin propilen monomerleri arasında gelişigüzel değil, bloklar halinde bulunmasıdır. Blok kopolimerlerde etilen içeriği rasgele kopolimerlere göre daha yüksektir. Bu yapı farklılığından dolayı, blok kopolimerler daha elastiktir, daha toktur ve düşük sıcaklıklarda daha

yüksek darbe mukavemetine sahiptir. Fakat şeffaflığı ve yumuşama noktası daha düşüktür. Bu “özel” yapıları ve mekanik özelliklerinden dolayı, PP-blok kopolimerler PP-rasgele kopolimer ve PP-homopolimerlere göre daha pahalıdır ve daha zor bulunur [5,9].

Çizelge 2. PP homo-polimer ve PP ko-polimer dizilimleri

Propilen monomeri (A)	Etilen monomeri (B)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
PP-Homopolimer (PP-H)	PE Homopolimer
- A - A - A - A - A - A - A - A -	- B - B - B - B - B - B - B - B -
<u>PP-rasgele kopolimer (PP-R)</u>	
- A - B - A - A - B - A - B - A - A - A - B - B - A - B - A - A -	
<u>PP-blok kopolimer (PP-B)</u>	
- A - B - B - B - B - A - A - A - A - A - A - B - B - B - B - A - A - A - A - A -	

Takviye malzemelerinin seçimi; kompozitin mekanik performansına etki eden 4 faktör dikkate alınarak yapılmaktadır. Bunlar takviyenin şekli, uzunluğu, yönlenmesi ve malzemesidir. Takviye malzemesi şekli yönünden ele alındığında, kompozit malzemeye uygulanacak yükün tüm malzeme boyunca taşınabilmesi açısından, partikül ya da yonga türü yerine, fiber türü seçilmektedir. Fiberler çok ince silindirik yapılardır. Kullanılan fiberlerin uzunluğu ve yönlenmesinin kompozitlerin özelliklerine etkisi dikkate alındığında; tek eksenli fiberlerin o yönde maksimum mukavemet özellikleri vermesinden hareketle tek eksenli yönlendirilmiş sürekli fiberler yüksek mukavemet istenen uygulamalarda tercih edilmektedir.

E-camı fiberler yüzeylerindeki hidroksil (-OH) gruplarından dolayı hidrofilik özellik gösterirken, termoplastik polimerler (özellikle polietilen ve polipropilen) hidrofobik yapıya sahiptir. Bu uyumsuzluk, termoplastik matrisli e-camı takviyeli kompozitlerde matris-takviye arasındaki temas bölgelerinde (arayüzeylerde) ıslanma ve yapışma sorunlarına yol açmaktadır. Bu sorunları azaltıp, yapışma ve ıslanmayı artırmak için bu ara yüzeye köprü olabilecek fonksiyonel grupları içeren bir bağlayıcı kimyasal ile fiberlerin kaplanması gerekmektedir [9].

Bu kaplama işlemi genellikle üretici firmalar tarafından gerçekleştirilmektedir. Kaplanan bağlayıcı kimyasallar genellikle silan (organofonksiyonel silan) olarak adlandırılır. Silanlar (R'-Si-(OR)₃) genel formülüne sahip olup, burada R' (amino, epoksi, metakrilat, vinil vs) matrisle bağlanabilen ve OR (metoksi ya da etoksi grupları) e-camı yüzeyindeki hidroksillerle bağ kurabilen reaktif fonksiyonel gruplardır. Böylece silan bileşikleri fiber yüzeyine hidrofobik karakter kazandırmış olduğundan, polimerik matris fiberleri daha iyi ıslatabilmekte sonuçta e-camı fiber ile polimer matris ara yüzeyindeki yapışma artmaktadır.

Ancak özellikle poliolefin (polipropilen, polietilen gibi) grubu matrislerin kullanıldığı kompozit uygulamalarında, e-camı fiber yüzeyinin silan kaplı olması tek başına yeterli olmamaktadır. Böyle durumlarda yüksek viskoziteye sahip matris malzemesi ile silan kaplı e-camı arasındaki yüzey uyumunu, ıslanmayı ve yapışmayı artırmak üzere çeşitli uyumlaştırıcıların (akrilik asit veya maleik anhidrit asılı poliolefinler) kullanılması yararlı olmaktadır.

Kompozit malzemeler mekanik açıdan incelenecek olursa; oluşturulan kompozit malzemelerin mekanik özelliklerine ait değerler, kompoziti oluşturan bileşenlerin mekanik

değerleri arasında kalmaktadır. Kompozit malzemenin mukavemet değerini bulmak için Bağın 1’de gösterilen “Karışımlar Kuralı”ndan yararlanılmaktadır.

$$\sigma_c = V_f \cdot \sigma_f + (1-V_f) \cdot \sigma_m \quad (1)$$

Burada σ_c kompozitin mukavemeti, V_f fiber hacim oranını, σ_f fiberin mukavemeti, σ_m matrisin mukavemetini ifade etmektedir. Karışımlar kuralı kullanarak kompozit malzemenin mukavemeti dışındaki mekanik değerlerine de kolaylıkla ulaşılabilir. Ancak, fiberlerin mekanik özellikleri matris malzemelerinden çok daha gelişmiş olduğu için, eşitliğin ikinci kısmı ihmal edilebilir [8,10].

Dolayısıyla, bir kompozitin mekanik özelliklerini belirleyen en önemli faktör fiberlerin mekanik özellikleridir. Buradan yola çıkılarak yapılan çalışmalar göstermiştir ki, fiberler uygulanan yükü aynı doğrultuda yönlendiklerinde kompozitin mukavemet değerleri o yönde en yüksek değerine ulaşmaktadır [1-3,10].

Bu çalışma esas olarak iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama uyumlaştırıcısız kompozit numune üretimi ve özellik tayini, ikinci aşama ise uyumlaştırıcı uygulamasının kompozit özelliklerine etkisinin incelenmesidir. Birinci aşamada, takviye olarak sürekli e-camı fiber, matris olarak PP-homopolimer ve PP-rasgele kopolimer olmak üzere iki tür polipropilen kullanılmış, PP-rasgele kopolimerin matris olarak kullanıldığı kompozitlerin daha yüksek mukavemet değerlerine ulaştığı görülmüştür. İkinci aşamada, PP-rasgele kopolimer matrisli kompozitlerde fiber-matris ara yüzeyindeki yapışmayı ve ıslanmayı daha da iyileştirmek amacıyla iki farklı MAH aşılı polipropilen uyumlaştırıcı kullanılmış ve uyumlaştırıcı kullanılan bu kompozitlerde daha yüksek mukavemet değerlerine ulaşılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

Plastik matrisli kompozit malzemeler sektörünün bugünkü durumunu inceleyecek olursak; termosetlerin dezavantajlarından dolayı, termoplastikler bunlara alternatif olarak kullanılmaya başlanmıştır. Gerek ülkemizde gerekse dünyada sürekli cam fiber takviyeli termoplastik kompozitler üzerine yapılan çalışmalar hızla artmaktadır. Bu çalışmanın ana hedefi termoplastiklerin avantajlarından faydalanmak ve fiber-matris ara yüzey oluşumundaki yapışma ve ıslanma problemlerini mümkün olduğu kadar azaltmaya çalışmaktır. Termoplastik kompozitlerin başlıca sorunu olan düşük mukavemet değeridir. Bunun için yüksek takviye oranlarında ve dolayısıyla yüksek mekanik performans gösterecek kompozitler üretmek amaçlanmaktadır.

2.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada matris malzemesi olarak olefin grubu termoplastiklerden polipropilen (PP) seçilmiştir. Homo- ve ko-polimer olmak üzere iki tür PP kullanılmıştır. PP rasgele kopolimer (PP-R) olarak Carmel QB79P, PP-homopolimer (PP-H) olarak Lipol A4-71E tipi hammaddeler temin edilmiştir. Uyumlaştırıcı olarak, fiziksel özellikleri farklı iki ayrı maleik anhidrit (MAH) aşılı PP kullanılmıştır. Bunlar, Y01 kodlu Mitsui Admer QF830E ile akışkanlığı görece yüksek Y05 kodlu Arkema Orevac CA100’dür. Çalışmada kullanılan polimerlerin (matris hammaddeleri ve uyumlaştırıcılar) bazı özellikleri Çizelge 3’te verilmektedir.

Üretilen kompozitin hedef kullanım alanı özel bir uygulama olmadığından, mekanik özellik ve maliyet açısından optimum değerlere sahip E-camı fiberler [Cam Elyaf AŞ, PP3 tipi tek uçlu fitil, 1200 tex (g/ 1000 m), 13 µm fiber çapı, PP uyumlu amino-silan kaplı] uygun takviye malzemesi olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3. Kullanılan polimerlerin özellikleri

Polimer	MFR, g/10 dakika (230°C/2.16 kg)	Ergime Sıcaklığı, °C	Kristallik derecesi, %	Çekme mukavemeti, MPa
PP-H	3,4	172	43	32
PP-R	0,28	152	30	30
Y01	13	142	-	25
Y05	150 - 200	167	-	22

2.2. Kullanılan Cihazlar ve Yöntem

Kompozit numune üretimi iki cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunlar; Gelimat termokinetik mikser ve sıcak-soğuk izostatik prestir (Dizayn Grup Teknoloji AŞ tarafından özel olarak tasarlanıp ve imal edilmiştir).

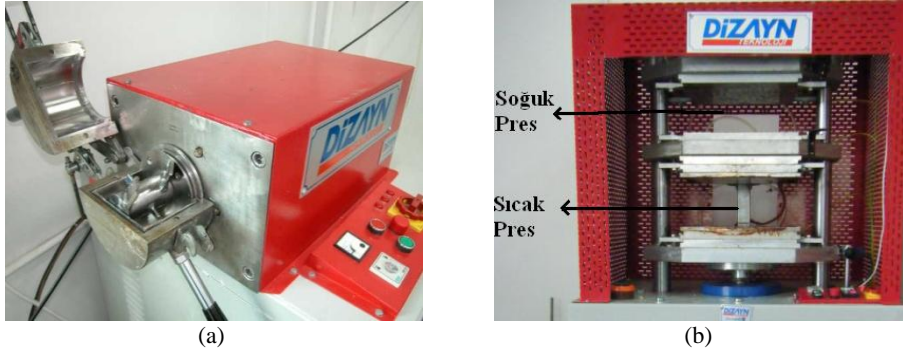
Gelimat termokinetik mikser (Şekil 1.a), zor gerçekleşen harmanlama ve karıştırma uygulamaları için özel olarak tasarlanmış olup; malzemeleri bir dakikadan az sürede ısıtmak ve homojen bir şekilde karışmalarını sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Gelimat termokinetik mikserde yüksek hızda dönen shaft üzerinde bulunan bıçaklar, haznedeki polimer granüllerini hareket ettirerek bu granüllere yüksek kinetik enerji yüklemektedir. Kinetik enerji yüklü granüllerin birbirlerine ve hazne duvarına çarpması sonucu oluşan kayma etkisiyle kinetik enerji ısı enerjisine dönüşmekte ve granül halindeki termoplastik hammadde eriyik hamur haline gelmektedir. Gelimat haznesi ve mikseri paslanmaz çelikten olup, cihaz 4500 devirde çalışmaktadır. Cihaz haznesi 100 cm³ kapasiteli olup her çalışmada yaklaşık 100 g eriyik hamur üretebilmektedir. Zaman ve akım kontrolü sayesinde, hammaddenin eridiği nokta tespit ve takip edilerek bu şekilde eriyik hamurun elde edileceği çalışma süresi optimize edilebilmektedir.

Sıcak ve soğuk olmak üzere iki ayrı presleme bölmesi bulunan hidrolik izostatik presin (Şekil 1.b) sıcak bölmesi 300°C'ye kadar sıcaklık kontrollü, soğuk bölmesi şartlandırma suyu soğutulmalıdır. Presleme basıncı 20–120 bar arasında, presleme süresi 30 saniye–6 dakika arasında ayarlanabilmektedir. Presleme alanı 300 x 300 mm'dir.

Hammadde ile uyumlaştırıcının oranına ve türüne bağlı olarak Gelimat termokinetik mikserde çalışma süresi 25–30 saniye arasında uygulanmıştır. Termokinetik mikserden alınan eriyik hamur teflon kaplı paslanmaz çelik plakalar arasında alınmıştır ve ısı kaybını önlemek için mümkün olan en kısa sürede sıcak izostatik prese alınarak; PP-H için 190°C ve PP-R için 170°C'de 2 dakika süreyle 100 bar çalışma basıncında preslenmiştir. Polimer malzemenin soğuma esnasında çekme gösterip şekil ve homojenlik bozulmasına uğramasını önlemek için, sıcak preslenme sonrasında 100 bar basınç altında 30°C'de 2 dakika daha preslenerek soğutulduktan sonra dışarı alınmıştır. Soğutma sonrasında matris plakası elde edilmiş olur. Bir adet kompozit numune için 2 adet matris plakasına ihtiyaç vardır.

Matrisin üretilmesinden sonraki aşama kompozitin üretilmesidir. Kompozitin çekme yönündeki mukavemetini ve rijitliğini yükseltmek amacıyla fiberlerin çekme yönünde sürekli ve birbirlerine paralel olarak yönlendirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla bükümsüz (roving) E-camı fiber demetleri bir gerdirme aparatı kullanılarak paralel şekilde dizilmiştir. Tüm demetlerin gerginliğinin mümkün olduğunca homojen olması için her birinin ucuna 250 gramlık ağırlıklar asılmıştır.

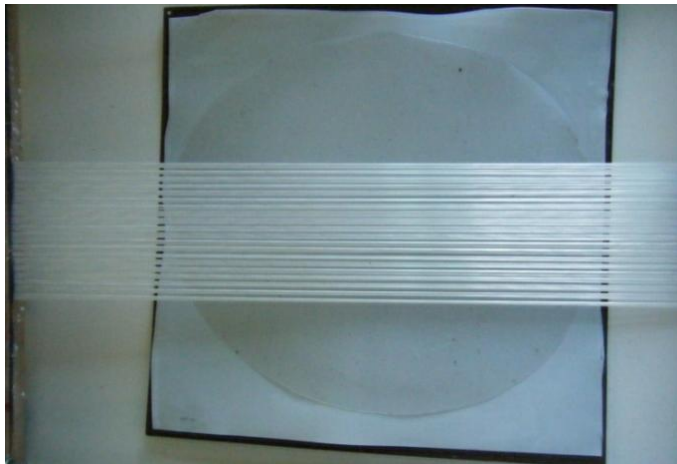
Fiberler uygun bir şekilde dizildikten (Şekil 2) sonra gerdirme aparatı iki matris plakasının arasında konularak, 180 derecede 3 dakika izostatik presin sıcak bölümünde preslenmiştir. Bu süre seçilirken matris plakalarının eriyik hale gelip fiber demetlerinin arasından geçip diğer matris plakası ile buluşması için gerekli süre optimizasyonu yapılmıştır. Daha sonra sıcak bölmeden alınan kompozitler 3 dakika izostatik presin soğuk bölümünde preslenerek soğutulmuştur.



Şekil 1. (a) Gelimat termokinetik mikser, ve (b) Sıcak-soğuk izostatik pres

Bu şekilde hazırlanan uyumlaştırıcısız numunelerden sonra uyumlaştırıcılı kompozitler benzer şekilde üretilmiştir. Polipropilen matris ile uyumlaştırıcı, hammadde halindeyken Gelimat termokinetik mikserde harmanlanarak ergitilip, matris plakaları şeklinde hazırlanmıştır. Ardından gerdirme aparatında dizili halde bulunan fiberler ile basılarak uyumlaştırıcılı kompozit plakalar oluşturulmuştur.

Kompozit plakaların hazırlanmasından sonra numuneler test uygulamasına alınmıştır. Elde edilen kompozit plakalar 1,0-1,5 mm kalınlığında elastik numunelerdir. Dolayısıyla rijit malzemelere uygulanan eğme testi bu numuneler için uygun değildir. Bu nedenle mekanik testlerden çekme testi uygulanmıştır. Kompozit numuneler TS EN ISO 527-5'e göre çekme testine tabi tutulmuştur. Standart tek eksenli kompozitler için 250mm uzunluğunda 25mm genişliğinde dikdörtgen şekilli numuneleri önermektedir. Tariflenen koşullarda kompozit plakalardan fiberlere paralel yönde numuneler çıkartılmıştır [11]. Numuneler çekme cihazına yerleştirildikten sonra 5mm/dakika hızda çekilmiştir. Çekme testleri, MARES marka TST-SE-J-2T model 20 kN yük kapasiteli bilgisayar kontrollü çekme cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kalibreli olan çekme cihazı servo-mekanik olarak çalışmaktadır. Yazılım test bitiminde otomatik olarak çekme eğrisini çizmekte ve maksimum yükü, kopma anındaki yükü, % uzamayı ve kopma mukavemetini vermektedir.



Şekil 2. Gerilen fiberlerin matris plakaları arasına yerleştirilmesi

Polimer matrisli kompozitlerde fiber hacim oranları TS 1177 EN ISO 11722' de tanımlanan kalsinasyon (yanma) testi ile belirlenmektedir [12]. Kalsinasyon testi için numune, çekme testi uygulanmış numunelerin hasar görmemiş kısımlarından kesilerek krozelere alınmıştır. Böylece çekme cihazında mekanik özellikleri tespit edilen numunenin hacim oranı hakkında kesin bilgi edinilmiştir. Krozelerin ağırlıkları numuneler konulmadan önce ve sonra tartılmıştır. Tartılan krozeler 650°C' deki kül fırınında 30 dakika süre ile kalsine edilmiştir.

Kalsinasyon sonrası numuneler tekrar tartılarak; kalsinasyon öncesi ve sonrası kütle farkından yola çıkarak yanmayan madde, yani cam fiber içeriği kütle oran olarak Bağntı 2'deki formül yardımıyla bulunmuştur:

$$M_{cam} = [(m_3 - m_1) / (m_2 - m_1)] \times 100 \quad (2)$$

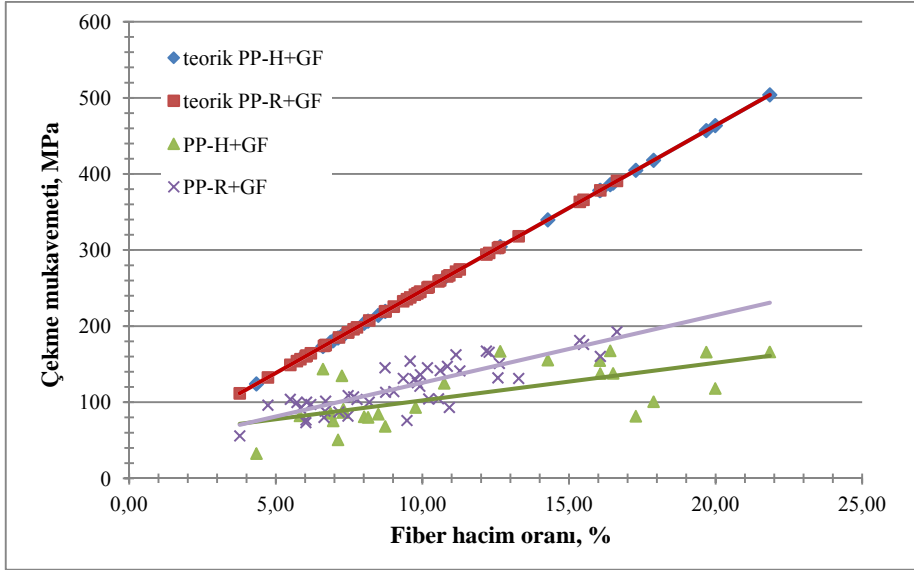
Bu bağntıda m_1 kuru krozenin başlangıç kütleini (g), m_2 kuru krozenin ve kurutulmuş numunenin başlangıç kütleini (g), m_3 kroze ve kalsinasyon işleminden sonraki kalıntının son kütleini (g) ifade etmektedir. Matris ve fiber yoğunlukları da hesaba katılarak kütle oranından, hacimsel orana ulaşılmıştır.

Mukavemet değerleri ve fiber hacim oranları belirlenen kompozitlerin kırık kesitleri muhafaza edilmiş ve çalışmanın sonunda stereo ışık mikroskopunda incelenmiştir. Bu inceleme Nikon SMZ645 marka stereo ışık mikroskopunda gerçekleştirilmiştir. Gözlemin stereo ışık mikroskopunda yapılmasının sebebi üç boyutlu görüntü alınabilmesidir.

3. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMALAR

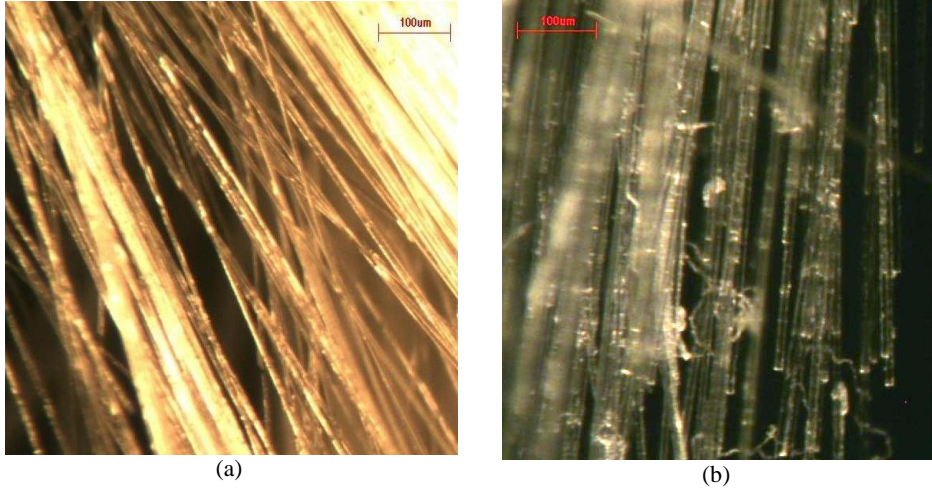
Laboratuvar ölçekli, tek yönlü sürekli fiberli kompozit üretiminde üretim öncesinde fiber hacim oranı kesin olarak hesaplanamamaktadır. Dizim esnasında daha seyrek veya sık dizilimler gerçekleşebilmekte, birbirine yakın fiber dizilimleri olduğu kabul edildiğinde bile fiber hacim oranını belirleyen faktör matris plakasının kalınlığı olmaktadır. Ayrıca, preste kompozit plakayı üretirken, presin yüksek basıncı ve sıcaklığı etkisinde eriyik matris plakalarının merkezden dışa doğru akışı fiberleri merkezden dışa doğru itmektedir. Dolayısıyla fiberler arasında açılmalar gerçekleşmekte ve buna bağlı olarak oluşan kompozitin hacim oranı da düşmektedir. Bu nedenle gerek kompozit plakalar gerekse aynı kompozit plakadan çıkan numunelerin her birinde farklı hacim oranları oluşabilmektedir.

Çekme testi sonuçlarının hacim oranına göre sıralanmasından sonra veriler Grafik 1 ve Grafik 2'ye aktarılmıştır. Her iki grafikte de, e-cam fiber takviyeli PP-H ve e-cam fiber takviyeli PP-R kompozit türlerinde artan fiber hacim oranıyla çekme mukavemetinin arttığı görülmektedir. Uyumlaştırıcısız numunelerden elde edilen çekme mukavemeti değerlerinin hacim oranı ile değişimini gösteren Grafik 1'e, çalışmaya referans olması açısından teorik mukavemet değerleri karışımlar kuralı (Bağntı 1) ile hesaplanarak eklenmiştir. Burada PP-H kompozitin teorik mukavemet (teorik PP-H+GF) eğrisinin, PP-R kompozitin teorik mukavemet (teorik PP-R+GF) eğrisi ile çıktığı görülmektedir. Bunun sebebi; plastik matrisli kompozitlerde mukavemetin büyük oranda fiberler tarafından belirlenmesi ve matrisin kompozitin mukavemetine etkisinin görece az olmasıdır. PP-H ve PP-R polimerlerinin mukavemet değerleri arasında çok az miktarda farklılık olmasından dolayı (Çizelge 3) teorik eğrileri arasında da fark olmayıp eğriler üst üste gelmiştir.



Grafik 1. Uyumlaştırıcısız numunelerin teorik ve çekme testi sonrası mukavemet değerleri ve hacim oranları

Ancak teorik eğrilerin, fiber-matris ara yüzeyinde ideal yapışmanın gerçekleştiği ve kompozite gelen yüklemenin sorunsuz bir şekilde fiberlere aktararak taşınabildiği durum düşünülerek hesaplanmış değerlerden oluştuğu unutulmamalıdır. Deneysel sonuçlardan oluşturulan eğriler ise yine aynı grafikte verilmiştir. Burada iki matris tipinde de (PP-H ve PP-R) teoriğe oranla büyük düşüş yaşandığı görülmektedir. Mukavemetteki bu zayıflığın fiber-matris arayüzey bağlantısının iyi sağlanmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapışma eksikliği olarak kendini gösterebilen bu davranışı, Şekil 3'te verilen stereo mikroskop ile alınan kırık kesiti görüntüleri de desteklemektedir. Görüntüler çekme deneyi sonucunda oluşan kırık kesitinden alınmıştır. Şekil 3a'da kopan matristen çıkan fiberlerde matris (PP-H) kalıntılarına rastlanmazken, Şekil 3b'de matris (PP-R) kalıntıları gözlenmiştir. Bu kalıntılar cam elyaf takviyeli PP-R kompozitlerde matris-fiber arasında görece daha iyi bir bağlantının sağlandığını göstermektedir. Bu da, Grafik 1'de verilen çekme mukavemeti davranışlarına uygundur. Yapışmada önemli rol oynayan ıslanma konusunda, akışkanlığı (MFR değeri) daha yüksek matrisin daha iyi ıslatma performansı ve dolayısıyla daha iyi bir yapışma sergilemesi beklenmektedir. PP-R matrisin, PP-H matrise göre çok daha düşük bir MFR değerine (Çizelge 3) sahip olmasına rağmen daha iyi yapışma göstermesi, PP-R matrisin PP uyumlu fiber yüzey silanı ile daha iyi uyum gösterdiğini düşündürmektedir.

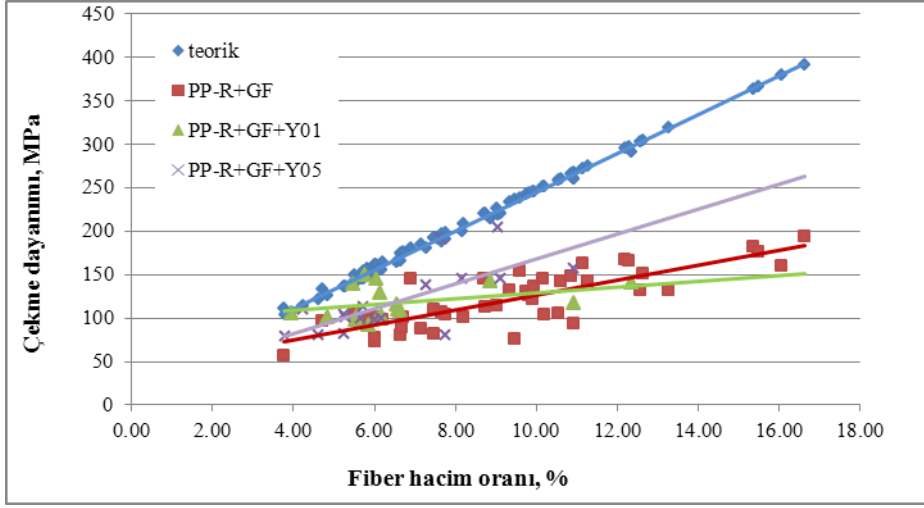


Şekil 3. Stereo ışık mikroskobu görüntüleri; (a) Homopolimer PP matrisli kompozit, (b) Rasgele kopolimer matrisli kompozit

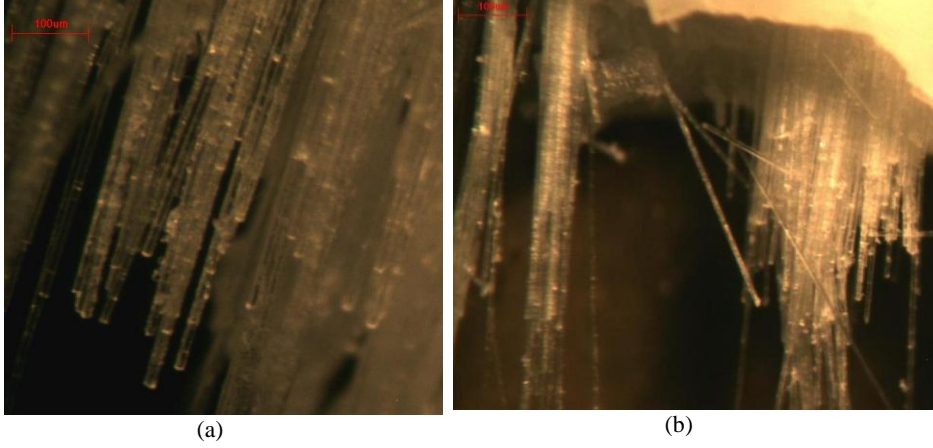
Çalışmanın ikinci aşamasında, birinci aşamada daha iyi sonuçlar veren PP-R matrise farklı akışkanlıklara sahip iki farklı MAH aşılı PP uyumlaştırıcı katılarak matris plakaları üretilmesi suretiyle kompozitler yapılmıştır. Sonuçlar Grafik 2’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Buna göre uyumlaştırıcı ile matrisi uyumlaştırmanın mukavemeti artırdığı sonucuna varılmıştır.

Y01 ile uyumlaştırılmış kompozitin düşük hacim oranlarında etkili olduğu, ancak %10 hacim oranından sonra etkisini kaybettiği görülmektedir. Bu davranış, ıslatma problemine bağlanmaktadır. MFR değeri diğer uyumlaştırıcıya göre düşük olmasından dolayı yüksek fiber içeriklerinde tüm fiberlerin arasına girip bunları ıslatmaya yetmeyecek kadar düşük akışkanlığa sahiptir. Bu yüzden yüksek hacim oranlarında yetersiz yapışmadan ötürü düşük mukavemet değerleri vermektedir.

Şekil 4’te bu malzemenin kırık kesitinden görüntüler yer almaktadır. Fiberlerin daha az olduğu Şekil 4.a görüntüsünde fiberler üzerinde polimer kalıntıları görülmektedir. Bu da düşük hacim oranlarında yapışmanın daha iyi olduğu düşüncesini desteklemektedir. Ancak Şekil 4.b’de yoğun halde birikmiş olan bir demet içerisinde uyumlaştırıcı izlerine rastlanmamaktadır. Mekanik özelliklerde de görüldüğü üzere uyumlaştırıcı yoğun fiber dizilimleri arasına ilerleyemediğinden bu tarz bir zayıflık oluşmuştur.

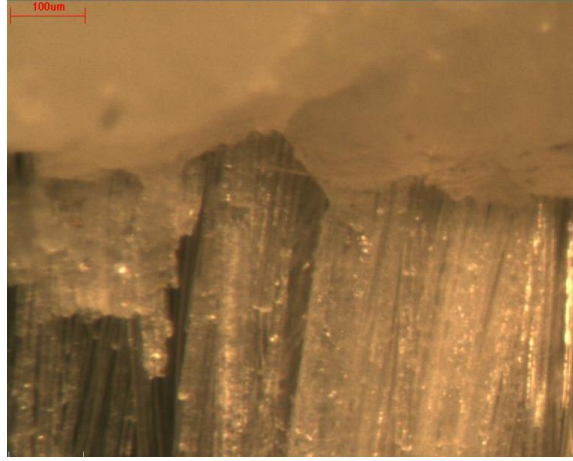


Grafik 2. Uyulaştırıcı kullanılmış numunelerin karşılaştırması



Şekil 4. Y01 uyulaştırıcısı kullanılarak üretilen kompozitin kırık kesit görüntüleri

Y05 ile uyulaştırılmış kompozitte ise Y01 kullanımına göre daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca Y05 türü uyulaştırıcı, Y01'in aksine yüksek fiber hacim oranlarında da etkili olmuştur. Buna sebep olarak uyulaştırıcının yüksek MFR(=150-200 g/10dk) derecesine sahip olması gösterilebilmektedir. Şekil 5'te bu uyulaştırıcı ile üretilmiş kompozitin kırık kesiti görülmektedir. Fiber dizilimi yoğun olmasına karşılık fiberlerin üzerini kaplayan polimer tabakası mevcuttur. Buradan uyulaştırıcı etkisiyle matrisin yoğun dizimli fiberlerin arasına girebildiği ve kompozitin performansının arttırmasına yardımcı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 5. Y05 uyumlaştırıcısı kullanılarak üretilen kompozitin kırık kesit görüntüsü

Sonuçta PP-R matrisin Y05 ile uyumlaştırılmasından sonra kompozit üretiminde kullanılmasıyla teorik değerlere yaklaşma oranının yaklaşık %65 olduğu saptanmıştır. Aynı oran, uyumlaştırıcı kullanılmadığında PP-R matriste %46 olarak gerçekleşmektedir. Dolayısıyla MAH uyumlaştırıcı kullanımının kompozitin mukavemetini iyileştirdiği görülmektedir.

4. SONUÇLAR

Sürekli cam fiber takviyeli PP kompozit üretimi sonrası yapılan incelemelerin ışığında, matris-fiber-uyumlaştırıcı optimizasyonu için şu sonuçlar elde edilmiştir:

1. Homopolimer PP (PP-H) ile rasgele kopolimer PP (PP-R) arasında mukavemet açısından az bir fark vardır ve bu sebeple oluşturdukları kompozitlerin teorik değerleri birbirleri ile benzerdir.
2. PP-R matrisli kompozit numunelerin incelenmesinde, PP-H matrisli kompozit numunelere oranla teorik çekme mukavemetine daha yakın değerler elde edilmiştir.
3. Numunelerin uyumlaştırıcılar ile harmanlanması olumlu sonuç göstermiş, çekme mukavemetleri teorik değerlere yaklaşmıştır.
4. Denenen görece düşük akışkanlığa sahip uyumlaştırıcının (Y01), yüksek fiber hacim oranlarında olumlu etkisini kaybettiği görülmektedir. Buna görece düşük ısılatma gücünün sebep olduğu düşünülmektedir.
5. Denenen görece yüksek akışkanlığa sahip uyumlaştırıcı (Y05), özellikle yüksek hacim oranlarında Y01'e göre daha iyi mukavemet değerleri göstermiş ve teorik değeri %65 oranında yakalamıştır.

Acknowledgments / Teşekkür

Bu çalışma Mir Araştırma ve Geliştirme A.Ş. ile ortak gerçekleştirilen 3080574 no'lu "Sürekli Elyaf Takviyeli Termoplastik Boru Üretimi" TÜBİTAK 1501 projesi ile desteklenmektedir.

REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Hull, D., “An Introduction to Composite Materials”, Cambridge University Press, 1992.
- [2] Peters, S.T., “Handbook of Composites”, 2. Baskı, Chapman & Hall, London, 1998.
- [3] Mazumdar, S.K., “Composites Manufacturing: Materials, Product and Process Engineering”, CRC Press, USA, 2001.
- [4] Kaw, A.K., “Mechanics of Composite Materials”, 2. Baskı, CRC Press, USA, 2006.
- [5] Kelly, A. ve Zweben, C.H., “Comprehensive Composite Materials - Volume 2: Polymer Matrix Composites”, Pergamon Press, UK, 2000.
- [6] Radden, P., “Success is a Matter of Materials”, Railway Technology International, 1,31,2011.
- [7] Grauer, D., “Leading The Way Through Innovation: Thermoplastic Composites Capture New Markets”, Railway Technology International, 1, 32, 2011.
- [8] Tripathi, D., Practical Guide to Polypropylene, Rapra Technology Ltd., 2002.
- [9] Bikiaris D., Matzinos P., Prinios J., ve diğerleri, “Use of silanes and copolymers as adhesion promoters glass fiber/polyethylene composites”, Journal of Applied Polymer Science, 80,14,2877-2888,2001.
- [10] Rudin, A., “The Elements of Polymer Science and Engineering”, 2. Baskı, Academic Press, USA, 1999.
- [11] TS EN ISO 527-5, Plâstikler – Çekme özelliklerinin tayini – Bölüm 5: Tek yönlü elyaf takviyeli plâstik kompozitler için deney şartları, 2007.
- [12] TS 1177 EN ISO 11722, Tekstil - Cam Takviyeli Plâstikler – Prepregler, Kalıplama Hamurları Ve Lâminatlar – Tekstil - Cam Ve Mineral Dolgu Muhtevasının Tayini – Kalsinasyon Metotları, 2004.