T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CAM ESASLI DOLGU GEOMETRİSİNİN POLİAMİD 6' NIN KRİSTALLENME DAVRANIŞINA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Ebru KALELİOĞLU

DANIŞMAN
Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma, 10.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. A. Tuncer ERCİYES
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya
Mühendisliği Bölümü

Doç. Dr. Ali DURMUŞ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşasite
Mühendislik Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır..

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, yardım ve desteğini her daim hissettiğim değerli danışman hocam Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ' e teşekkür, minnet ve saygılarımı sunarım.

Tez ve laboratuar çalışmalarım boyunca bilgilerini paylaşıp, yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Ali DURMUŞ' a sabrı, anlayışı ve katkılarından dolayı teşekkür ederim. Bu süreçte yardım ve desteğini gördüğüm değerli hocam Yard. Doç. Dr. Nevra ERCAN'a katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmaları için numune temini sağlayan Sn Tahsin DÖRTLER' e, Sn Serap ve Tamer ÇETİN çiftine, çalışmalarım boyunca sabırla her daim destek veren Sn Begüm ALANALP'e katkılarından ve dostluklarından ötürü teşekkür ederim.

Son olarak, yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam boyunca, bana her konuda destek olan ve bu süreçte benim kadar çok emeği geçen sevgili eşim Kubilay KALELİOĞLU' na teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmamın bilim dünyasına faydalı olmasını temenni ederim.

Temmuz 2019 Ebru KALELİOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**
TABLO LİSTESİ ..... **x**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xiii**
SUMMARY ..... **xiv**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **2**
2.1 POLİAMİDLER 2
2.1.1 Alifatik Poliamidlerin Polimerizasyonu 4
2.1.2 Alifatik Poliamidlerin Yapısı ve Özellikleri 5
2.1.3 Naylonların Genel Özellikleri 8
2.1.4 Poliamidlerin Kullanım Alanları 17
2.2 KOMPOZİTLER 19
2.2.1 Kompozitlerin Sınıflandırılması 19
2.2.2 Kompozitlerde Kullanılan Katkı Maddeleri 21
2.2.3 Cam Dolgulu Naylonlar 24
2.2.4 Cam Dolgulu Naylon 6 ve Naylon 66 nın Karşılaştırılması 26
2.2.5 Naylon 6 Kompozitlerinin Kullanım Alanları 27
2.3 POLİMERLERİN KRİSTAL YAPISI VE KRİSTALLENME DAVRANIŞI 28
2.3.1 Eriyikten Kristallenme 32
2.4 KRİSTALİZASYON KİNETİĞİ 35
2.5 PA6 KOMPOZİTLERİ İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR 38
3. MALZEME VE YÖNTEM **40**
3.1 MALZEMELER 40
3.2 CİHAZLAR VE YÖNTEMLER 41
3.2.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri 41
3.2.2 Taramalı Elektron Mikroskobu 42
4. BULGULAR **44**

4.1 KRİSTALLENME EKZOTERMLERİ 44
4.2 BAĞIL KRİSTALLENME-SICAKLIK EĞRİLERİ.....47
4.3 OZAWA EĞRİLERİ VE OZAWA KİNETİK PARAMETRELERİ 50
4.4 LİU-MO GRAFİKLERİ VE LİU-MO KİNETİK PARAMETRELERİ.....56
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 70
KAYNAKLAR.....73
ÖZGEÇMİŞ 75

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Diaminlerin dikarboksilik asitlerle reaksiyonu, naylon tuzu oluşumu ve polikondenzasyon. 3

Şekil 2.2: Bir ω-amino asidin kondenzasyonu. 3

Şekil 2.3: Laktam halkasının açılması. 3

Şekil 2.4: Di-izosiyanatların dikarboksilik asitlerle reaksiyonu. 4

Şekil 2.5: Diamin zincirindeki karbon atomlarının sayısına karşılık poliamid erime noktaları (°C). 6

Şekil 2.6: Naylon 66 ve naylon 6 young modülüne sıcaklığın etkisi. 9

Şekil 2.7: Naylon 66 darbe mukavemetine sıcaklığın etkisi. 9

Şekil 2.8: Nem miktarının naylon 66 ve naylon 6'nın young modülü üzerindeki etkisi. 11

Şekil 2.9: Nem miktarının naylon 66 ve naylon 6 nın darbe mukavemetine etkisi. 11

Şekil 2.10: Su içeriğinin naylon 66 nın hacimsel özdirencine etkisi. 14

Şekil 2.11: Bağıl nemin naylonların su emilimine etkisi. 16

Şekil 2.12: Çevre koşullarının, naylon 66 nem emme hızına etkisi (numune kalınlığı: 1.8 in). 16

Şekil 2.13: Kompozitlerin sınıflandırılması. 20

Şekil 2.14: Spherulite yapı. 28

Şekil 2.15: Polimer tek kristalleri, a: Düz lamel yapı, b: Piramidal lamel yapı. 29

Şekil 2.16: Katlanmış misel modeli. 30

Şekil 2.17: Saçaklı misel modeli (koyu gösterilen polimer zincirinde olduğu gibi, polimer zinciri, kristal ve amorf bölgelere katkıda bulunabilir). 30

Şekil 2.18: (a) Saçaklı misel modeli, (b) Katlanmış zincir modeli. 31

Şekil 2.19: (a) Amorf yapı, (b) Yarı kristalin yapı. 32

Şekil 2.20: (a) İzotaktik polipropilenin yapısı, (b) Ataktik polipropilenin yapısı. 33

Şekil 2.21: Eriyikten kristallendirmede lamellerin oluşumu (ok, sıcaklık gradyanı yönünü göstermektedir). 34

Şekil 3.1: Numunelerin hazırlanması için kullanılan çift vidalı ekstruder. 41

Şekil 3.2: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre. 42

Şekil 3.3: Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM). 43

Şekil 4.1: PA6' nın farklı soğutma hızlarındaki kristallenme ekzotermleri. 44

Şekil 4.2: Koza tipi (cocoon) elyaf katkılı PA6' nın farklı soğutma hızlarındaki kristallenme ekzotermleri. 45

Şekil 4.3: Yassı tip (flat) elyaf katkılı PA6' nın farklı soğutma hızlarındaki kristallenme ekzotermleri. 45

Şekil 4.4: Cam boncuk (glass bead) katkılı PA6' nın farklı soğutma hızlarındaki kristallenme ekzotermleri. 46

Şekil 4.5: Kırpık elyaf (glass fiber) katkılı PA6' nın farklı soğutma hızlarındaki kristallenme ekzotermleri. 46

Şekil 4.6: PA6'nın farklı soğutma hızlarındaki bağıl kristallenme-sıcaklık grafiği. 48

Şekil 4.7: Koza tipi (cocoon) elyaf katkılı PA6' nın farklı soğutma hızlarındaki bağıl kristallenme-sıcaklık grafiği. 48

Şekil 4.8: Yassı tip (flat) elyaf katkılı PA6' nın farklı soğutma hızlarındaki bağıl kristallenme-sıcaklık grafiği. 49

Şekil 4.9: Cam boncuk (glass bead) katkılı PA6' nın farklı soğutma hızlarındaki bağıl kristallenme-sıcaklık grafiği. 49

Şekil 4.10: Kırpık elyaf (glass fiber) katkılı PA6' nın farklı soğutma hızlarındaki bağıl kristallenme-sıcaklık grafiği. 50

Şekil 4.11: PA6'nın farklı sıcaklıklardaki Ozawa eğrileri. 51

Şekil 4.12: Koza tipi (cocoon) elyaf katkılı PA6' nın farklı sıcaklıklardaki Ozawa eğrileri. 52

Şekil 4.13: Yassı tip (flat) elyaf katkılı PA6' nın farklı sıcaklıklardaki Ozawa eğrileri. 52

Şekil 4.14: Cam boncuk (glass bead) katkılı PA6' nın farklı sıcaklıklardaki Ozawa eğrileri. 53

Şekil 4.15: Kırpık elyaf (glass fiber) katkılı PA6' nın farklı sıcaklıklardaki Ozawa eğrileri. 53

Şekil 4.16: Kristallenme hız sabitinin sıcaklıkla değişimi. 55

Şekil 4.17: Kristalizasyon hızının sıcaklıkla değişimi. 56

Şekil 4.18: PA6' ya ait Lui-Mo grafiği. 57

Şekil 4.19: Koza tipi (cocoon) elyaf katkılı PA6' ya ait Lui-Mo grafiği. 58

Şekil 4.20: Yassı tip (flat) elyaf katkılı PA6' ya ait Lui-Mo grafiği. 58

Şekil 4.21: Cam boncuk (glass bead) katkılı PA6' ya ait Lui-Mo grafiği. 59

Şekil 4.22: Kırpık elyaf (glass fiber) katkılı PA6' ya ait Lui-Mo grafiği. 59

Şekil 4.23: Numunelerin Kissenger doğruları. 62

Şekil 4.24: 196 °C'de kristallendirilen PA6' ya ait SEM görüntüsü (x10000). 64

Şekil 4.25: 196 °C'de kristallendirilen PA6' ya ait SEM görüntüsü (x5000). 65

Şekil 4.26: 196 °C'de kristallendirilen koza tipi (cocoon) elyaf katkılı PA6' ya ait SEM görüntüsü (x10000). 65

Şekil 4.27: 196 °C'de kristallendirilen koza tipi (cocoon) elyaf katkılı PA6' ya ait SEM görüntüsü (x5000). 66

Şekil 4.28: 196 °C'de kristallendirilen yassı tip (flat) elyaf katkılı PA6' ya ait SEM görüntüsü (x5000). 66

Şekil 4.29: 196 °C'de kristallendirilen yassı tip (flat) elyaf katkılı PA6' ya ait SEM görüntüsü (x2500). 67

Şekil 4.30: 196 °C'de kristallendirilen cam boncuk (glass bead) katkılı PA6' ya ait SEM görüntüsü (x10000). 67

Şekil 4.31: 196 °C'de kristallendirilen cam boncuk (glass bead) katkılı PA6' ya ait SEM görüntüsü (x2500). 68

Şekil 4.32: 196 °C'de kristallendirilen kırpık elyaf (glass fiber) katkılı PA6' ya ait SEM görüntüsü (x5000). 68

Şekil 4.33: 196 °C'de kristallendirilen kırpık elyaf (glass fiber) katkılı PA6' ya ait SEM görüntüsü (x2500). 69

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Tipik poliamidlerin mekanik özellikleri.....10

Tablo 2.2: Naylon 66 nın kinetik sürtünme katsayısı. 12

Tablo 2.3: Kayganlaştırıcıların naylon 66 nın kinetik sürtünme katsayısına etkisi.....13

Tablo 2.4: Dolgusuz naylonların termal özellikleri. 13

Tablo 2.5: Naylonların* elektriksel özellikleri. 15

Tablo 2.6: Naylon 46'nın seçilmiş mekanik özellikleri üzerinde koşullandırmanın etkisi (ISO 1110 hızlandırılmış yönteme göre koşullandırma; 70 ° C/ %62 bağıl nem. Tüm ölçümler 23 ° C de yapılmıştır). 17

Tablo 2.7: Elyaf çeşitleri. 21

Tablo 2.8: Ticari cam elyafların bileşimi. 22

Tablo 2.9: Ticari cam elyafların fiziksel ve mekanik özellikleri. 23

Tablo 2.10: Cam elyaf dolgulu ve dolgusuz naylon 66 nın kıyaslanması. 25

Tablo 2.11: Kısa ve uzun elyafla takviyelendirilmiş naylon 66 nın kıyaslanması (%50 elyaf takviyesi). 26

Tablo 3.1 Kullanılan malzemeler ile ilgili bilgiler.....40

Tablo 4.1: Ozawa kinetik parametreleri. 54

Tablo 4.2: Liu-Mo kinetik parametreleri. 60

Tablo 4.3: Numunelerin kristalizasyon aktivasyon enerjileri. 61

Tablo 4.4: DSC analizi sonuçları. 63

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

T_{c0} : Kristallenme başlangıç sıcaklığı
T_{∞} : Kristallenme bitiş sıcaklığı
T_c : Kristallenme pik sıcaklığı
T_m : Erime sıcaklığı
T_g : Camsı geçiş sıcaklığı
ΔH_m : Erime entalpisi
ΔH_c : Kristallenme entalpisi
ΔH_f : % Kristalin PA6 erime entalpisi
X_c : Bağıl kristallenme derecesi
φ : Sabit soğutma hızı
F(T) : Birim kristallenme zamanında gerekli soğutma hızı
K(T) : Kristallenme hız sabiti (non-izotermal)
k : Kristalizasyon hız sabiti
E_a : Kristalizasyon aktivasyon enerjisi
R : İdeal gaz sabiti
m : Ozawa sabiti
n : Avrami sabiti

Kısaltmalar **Açıklama**

ASTM : Ameriken Test ve Malzeme Kurumu
DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
ICI : Emperyal Kimya Endüstrisi
LDPE : Düşük Yoğunluklu Polietilen
LLDP : Lineer Alçak Yoğunluklu Polimer
PA : Poliamid
PCTFE : Poli (kloro triflor etilen)
PEEK : Polieter Eter Keton
PMC : Polimer Matris Kompozitler
PV : Basınç × Hız

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CAM ESASLI DOLGU GEOMETRİSİNİN POLİAMİD 6' NIN KRİSTALLENME DAVRANIŞINA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Ebru KALELİOĞLU

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ

Bu çalışmada, katkısız poliamid 6 (PA6) polimerinin ve farklı tipte (kırpık elyaf, cam boncuk, yassı ve koza tipi elyaf) ve %30 oranında cam esaslı katkı içeren poliamid 6 (PA6) kompozitlerinin kristallenme davranışları nonizotermal şartlarda diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile incelenmiş ve kinetik parametreler Ozawa, Avrami ve Liu-Mo modelleriyle belirlenmiştir. Numunelerin kristalizasyon aktivasyon enerjileri ise Kissenger modeli ile hesaplanmıştır.

Çalışmalarda kullanılan PA6 kompozitlerinin ve katkı içermeyen PA6 polimerinin mikro yapı özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir.

Çalışmalar sonucunda, cam esaslı katkı ilavesinin PA6'nın kristallenme prosesini kolaylaştırdığı ve kristallenme hızını arttırdığı tespit edilmiştir. En büyük etki cam boncuk katkılı numunelerde görülmüştür.

Temmuz 2019, 89 sayfa.

Anahtar kelimeler: Kristalizasyon kinetiği, poliamid 6, cam elyaf takviyeli poliamid, polimer matris kompozitler, diferansiyel taramalı kalorimetre.

SUMMARY

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF EFFECT OF GLASS BASED FILLER GEOMETRY ON THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF POLYAMIDE 6

Ebru KALELİOĞLU

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ

In this study, crystallization behavior of polyamide 6 (PA6) and PA6 composites, including various types of glass based fillers (such as glass fiber, glass bead, flat and cocoon type fiber) at the rate of %30, were investigated under non isothermal conditions by differential scanning calorimetry (DSC) and kinetic parameters were determined by Ozawa, Avrami and Liu-Mo models. Crystallization activation energies of the samples were calculated with Kissenger model.

Micro structural features of PA6 and PA6 composites used in this study were investigated with scanning electron microscopy (SEM).

As a result of these studies, it was determined that glass based fillers increase the crystallization rate. Glass bead filler has got the biggest effect on crystallization rate.

July 2019, 89 pages.

Keywords: Polymide-6, composite, crystallization kinetics, polyamide 6, glass reinforced polyamide 6, polymer matrix composites, differential scanning calorimetry.

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, mühendislik plastiklerinin en önemlilerinden birisi olan PA6 polimeri ve cam dolgulu PA6 kompozitlerinin kristallenme davranışları incelenmiştir. PA6, yüksek mol kütlesine ve kristalliğe sahip, nem aktivitesi düşük sentetik bir termoplastiktir ve naylon türleri içinde mekanik ve fiziksel özellikleri açısından en iyi olanıdır. Cam elyaf takviyeli PA6 kompozitler ise, termoplastik esaslı kompozitlerin önemli bir grubunu oluşturmakta ve özellikle otomotiv sektöründe, araçların iç ve dış aksamlarındaki plastik parçaların şekillendirilmesinde yoğun olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, kırpık elyaf, cam boncuk, yassı ve koza tipi olmak üzere 4 farklı geometrik şekle sahip cam dolgular ile takviyelendirilmiş PA6 kompozitler kullanılmıştır. Tüm PA6 kompozit çeşitlerinde cam katkı oranı ağırlıkça %30 dur. PA6 kompozitlerinin non-izotermal şartlarda kristallenme davranışları incelenmiş, sonuçlar dolgu çeşitlerine göre ve katkısız PA6 polimeri ile kıyaslanmıştır. Numunelerin kinetik parametreleri, aktivasyon enerjileri hesaplanmış, mikro yapı özellikleri incelenmiş ve birbiri ile kıyaslanmıştır. Farklı tipte dolguların dolayısıyla dolgu geometrisinin kristallenme davranışına etkisi ilk kez bu tez çalışmasında incelenmiştir.

Tez çalışmasının önemi, elde edilmiş olan verilerin ve kinetik modelleme sonuçlarının; PA6 esaslı kompozitlerin enjeksiyonla kalıplama gibi şekillendirme süreçlerinde önemli ve birbiriyle ilişkili olan “kristallenme hızı”, “kalıplama çevrim süresi” ve “üretim hızı” gibi bileşim ve süreç değişkenlerinin ilişkisi konusunda, endüstriyel süreçler için de kullanılabilir somut çıktılar üretmiş olmasıdır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1 POLİAMİDLER

Poliamid malzemelerin büyük bir kısmı lif formunda kullanılır iken, aynı zamanda özellikli termoplastik olarak mühendislik uygulamalarında kullanımı önem kazanmıştır. Lif oluşturan poliamidler, birincil kimyasal türevleri ve kopolimerleri naylon olarak anılırlar. Lif oluşturmayan ve yapısal olarak oldukça farklı olan daha kompleks bileşimdeki poliamidler de mevcuttur. Bunlar genellikle naylon olarak anılmazlar.

Naylonların ilk gelişimi büyük ölçüde, kondenzasyon polimerizasyonu ile ilgili yoğun ve klasik araştırmalardan sonra 1935 de naylon 66'yı ilk sentezleyen W. H. Carothers ve arkadaşlarının çalışmaları sayesindedir. Bu polimerin daha sonra life dönüştürülmesi için ticari üretimi Aralık 1939 da Dupont firması tarafından başlatılmıştır. İlk naylon kalıpları 1941 de üretilmiştir fakat bu formu 1950 lere kadar çok bilinmemektedir.

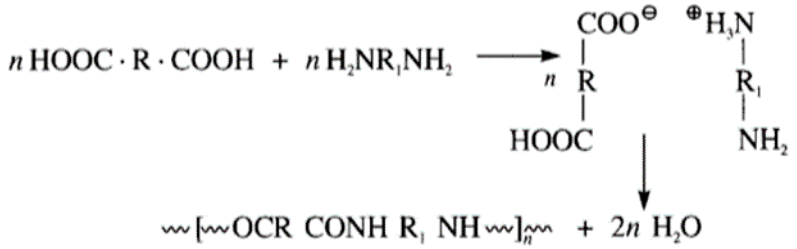
Alman kimyacılar 1930 ların sonlarında Dupont patentlerini atlatmak için, geniş bir yelpazede lif oluşturan sentetik polimerleri araştırdılar. Bu çalışma, naylon 6 nın başarılı bir şekilde ortaya çıkması (ve tesadüfen poliüretanın gelişimi) ile sonuçlanmıştır ve bugün naylon 66 ve 6, lif uygulamaları için üretilen poliamidlerin neredeyse tamamına tekabül etmektedir. Laboratuarda çok sayıda diğer alifatik poliamidler hazırlanmıştır ve birkaç tanesi naylon 11, 12, 46, 69, 612, 66/610 ve 66/610/6 dahil olmak üzere plastik malzemeler olarak özel öneme sahip olmuştur.

Çeşitli nedenlerle aromatik poliamidler yavaş gelişmiştir. Camsı aromatik bir polimer olan poli (trimetilheksametilen terefitalamid), 1960'ların başlarında Trogamid T olarak kullanıma girmiştir ve bunu 1970'lerde ve 1980'lerde bir dizi diğer camsı aromatik poliamidler izlemiştir. Aynı dönemde, camsı polimerlerden daha düzenli yapıya sahip çeşitli aromatik poliamidler, bazı durumlardaki olağanüstü mukavemetleri veya yangın geciktirici özellikleri nedeniyle lifler kadar önem kazanmıştır. Dönemin ikinci kısmında, termoplastik kauçuklar olarak sınıflandırılabilen poliamidler kullanıma girmiştir.

İşte böylece, poliamid olarak sınıflandırılan birçok çeşit malzeme- lifler, kristalin plastikler, amorf plastikler, yapıştırıcılar ve kauçuklar- mevcuttur. Polimerde tekrar eden amid (mCONH--) grubu, bu malzemelerin ortak özelliğidir. Böyle bir amid grubu, hidrokarbonlardaki şişme ve çözünmeye karşı direnci artırabilir, zincir içi çekimi ve dolayısıyla rijitlik ve ısı deformasyon

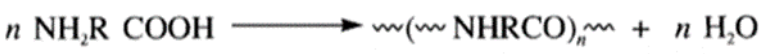
direncini arttırır, özellikle yüksek frekanslarda elektriksel yalıtım direncini azaltır ve su emilimini arttırır. Bununla birlikte, kondenzasyon tepkimesi sırasında oluşan gruba göre sınıflandırılan diğer kondenzasyon polimerlerinde olduğu gibi, amid grupları molekülün sadece küçük bir kısmını oluşturur ve diğer kimyasal gruplar da özellikler üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir. Lineer poliamidlerin hazırlanması için olası birçok metottan, ticari öneme sahip 5 tanesi aşağıdaki gibidir:

(1)



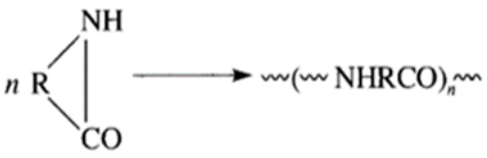
Şekil 2.1: Diaminlerin dikarboksilik asitlerle reaksiyonu, naylon tuzu oluşumu ve polikondenzasyon.

(2)



Şekil 2.2: Bir ω-amino asidin kondenzasyonu.

(3)



Şekil 2.3: Laktam halkasının açılması.

(4) Diaminlerin diasit klorürlerle reaksiyonu.

(5)

$$OCN{\bullet}R{\bullet}NCO + HOOC{\bullet}R'{\bullet}COOH \rightarrow —OCNH{\bullet}R{\bullet}NHCO{\bullet}R'— + CO_2$$

Şekil 2.4: Di-izosiyanatların dikarboksilik asitlerle reaksiyonu.

Bu yol henüz 1980 ler de geliştirilmiştir ve termoplastik poliamid kauçukların üretiminde ilgi uyandırmıştır.

Bahsi geçen ilk yola; naylon 66 nın, heksametilen diaminin adipik asit ile reaksiyonuyla hazırlanması verilebilir. İlk '6' rakamı diamin deki karbon atomu sayısını, ikinci rakam da asitteki karbon atomu sayısını gösterir. Bir başka örnek olarak; heksametilenediaminin sebasik asit (HOOC. (CH2)8.COOH) ile reaksiyonuyla naylon 6.10 elde edilmesi verilebilir.

Malzemenin tek bir sayı, yani naylon (6) ve naylon (11), ile gösterilmesi durumunda, ya bir amino asit ya da bir laktamdan hazırlanması kastedilir. Naylon 66 / 6.10 (60:40) polimeri, 40 kısım naylon 6.10 tuzu ile 60 kısım naylon 6.6 tuzu kullanan bir kopolimeri göstermektedir [1].

2.1.1 Alifatik Poliamidlerin Polimerizasyonu

Daha önce belirtildiği gibi lif oluşturan poliamidler ticari olarak, diaminlerin dibazik asitlerle reaksiyonu, bir amino asidin kendi kendine kondenzasyonu veya bir laktam halkasının açılmasıyla üretilir. Hangi yöntem seçilirse seçilsin, elde edilecek en yüksek moleküler ağırlıklı polimerler için amin ve asit gruplarının sayısında bir eşdeğerlik olması önemlidir. Amino asit ve laktam kullanılması durumunda bu, saf monomerin kullanılmasıyla sağlanır, ancak diaminler ve dibazik asitler kullanıldığında, böyle bir eşdeğerliği sağlamak için bir tuz oluşturmak gereklidir. Molekül ağırlığını düzenlemek için küçük miktarlarda tek fonksiyon gruplu bileşikler sıklıkla kullanılır.

Naylon 6 üretiminde, hem kesikli üretim hem de sürekli üretim prosesleri kullanılmıştır. Tipik bir kesikli üretimde; kaprolaktam, su (katalizör görevi görür) ve bir moleküler ağırlık düzenleyici, örn. asetik asit, bir tanka yüklenir ve yaklaşık 12 saat boyunca 250 ° C'de azot gazı

atmosferinde reaksiyona sokulur. Ürün, yaklaşık % 90 yüksek polimer ve % 10 monomer gibi düşük moleküler ağırlıklı malzemeden oluşur. En iyi fiziksel özellikleri elde etmek için düşük moleküler ağırlıklı malzemeler, katı-sıvı ekstraksiyonu ve / veya vakum destilasyonu ile uzaklaştırılabilir. Sürekli proseste reaktanlar, yaklaşık 250 ° C'lik bir sıcaklıkta tutulan reaksiyon kolonlarını sürekli olarak besleyen rezervuarlarda muhafaza edilir.

Naylon 6' nın kalıba döküm yolu ile yerinde polimerizasyonu, son yıllarda geliştirilmiştir. Normalde anyonik polimerizasyon kullanılır; tipik bir sistemde, katalizör olarak % 0.1-1 mol asetik kaprolaktam ve % 0.15-0.50 mol kaprolaktam sodyum tuzu kullanılır. Reaksiyon sıcaklığı başlangıçta normal olarak 140 °C ve 180 ° C arasındadır, fakat polimerizasyon sırasında yaklaşık 50 ° C yükselir [1].

2.1.2 Alifatik Poliamidlerin Yapısı ve Özellikleri

Naylon 46, 66, 6, 610 ve 11 gibi alifatik poliamidler doğrusal polimerlerdir ve dolayısıyla termoplastiktir. Düzenli aralıklarla polar -CONH grupları içerirler, böylece polimerler yüksek moleküller arası bir çekim ile kristalleşir. Bu polimer zincirleri, amorf bölgede bir esneklik veren alifatik zincir kısımlarına da sahiptir. Böylece kristal bölgelerdeki zincirler arası yüksek çekiminin ve amorf bölgelerdeki esnekliğin kombinasyonu, görünür camsı geçiş sıcaklıklarının üzerinde tok (sert) olan polimerlere yol açar.

Moleküller arası yüksek çekim, polimerde yüksek erime noktasına yol açar. Bununla birlikte, erime noktasının üzerindeki sıcaklıklarda (genellikle camsı geçiş sıcaklığının 200 °C üzerinde olan, bu derece yüksek sıcaklıklarda) eriyik viskozitesi, polimer esnekliği ve nispeten düşük molekül ağırlığı nedeniyle düşüktür.

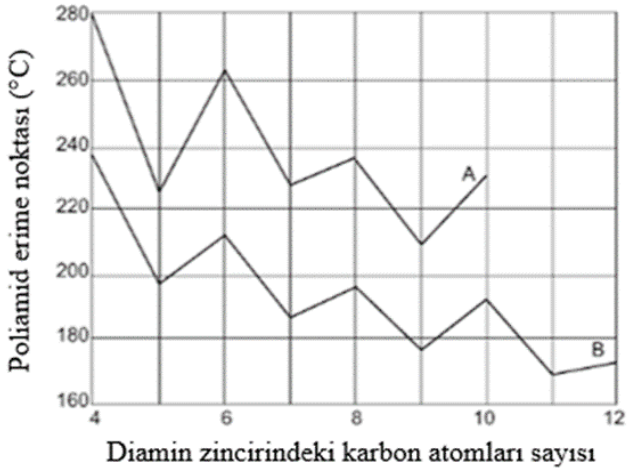
Yüksek kohezif enerji yoğunluğu ve kristalin durumundan dolayı, polimerler sadece benzer yüksek çözünürlük parametresine ve polimerlerle spesifik etkileşim yeteneğine sahip birkaç sıvı içinde çözünürler.

Kuru ortamda ve düşük frekanslarda elektrik yalıtım özellikleri oda sıcaklığında oldukça iyidir. Polar yapı nedeniyle yüksek frekanslı çalışma için iyi bir yalıtıcı değildirler ve su emdikleri için genellikle nemli koşullar için de uygun değildirler.

Alifatik poliamidlerin özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilecek bazı yapısal değişkenler vardır:

(1) Yinelenen _CONH_ grubu arasındaki mesafe. Alifatik poliamidlerin polietilenden farklı olmasına neden olan _CONH_ gruplarının varlığı ve konsantrasyonudur (konsantrasyon ne kadar yüksekse fark daha fazladır). Bir kural olarak, daha yüksek amid grubu konsantrasyonu, yani _CONH_ grupları arasındaki mesafe kısaldıkça, şu özelliklerde artışa neden olur; (a) yoğunluk; (b) polimer moleküllerini mekanik olarak ayırmak için gerekli kuvvetler ve dolayısıyla daha yüksek çekme mukavemeti, rijitlik, sertlik ve sürünme direnci (c) erime sıcaklığı (Tm) ve ısı eğilme sıcaklığı; (d) hidrokarbonlara direnç; (e) su absorpsiyonu. Naylon 11 de amid grupları arasındaki mesafe, naylon 6'dakinin iki katıdır ve sonuç olarak naylon 11 in özellikleri, naylon 6 ve polietilen arasındadır.

(2) Ara ürünlerdeki metilen gruplarının sayısı. Çift sayıda metilen grubu içeren ara ürünlerden elde edilen polimerlerin, tek sayıda metilen grubu ile elde edilen benzer polimerlerden daha yüksek erime noktalarına sahip olduğu gözlenmiştir. Şekil 2.5' de nylon 66'nın naylon 56 ya da naylon 76'dan daha yüksek bir erime noktasına sahip olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 2.5: Diamin zincirindeki karbon atomlarının sayısına karşılık poliamid erime noktaları (°C).

Amino asitler veya laktamlardan elde edilen polimerler için aynı kural geçerlidir; naylon 7 (~227°C), naylon 6 (~215°C) veya naylon 8 (~215°C) den daha yüksek bir erime noktasına sahiptir. Bu farklılıklar, bir molekül içindeki oksijen atomlarının bir ikinci molekülün amino gruplarına komşu olacak şekilde büyüyen, tek ve çift sayıda metilen gruplarına sahip polimerlerin kristal yapısındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Oluşan 2,8 A'lık bir NH-O mesafesine sahip hidrojen bağları, naylon 6, 66 ve 7 gibi poliamidlerin yüksek mukavemeti ve yüksek erime noktalarının sebebidir. Poliamidlerin kristal yapısı, polimerin türüne göre değişir ve bazı durumlarda, naylon 66 da ki gibi, aynı polimer kütlesinde iki kristal yapı bir arada bulunur.

(3) Molekül ağırlığı. Belirli naylon türleri, örneğin naylon 66, farklı moleküler ağırlıktaki formlarda sıkça mevcuttur. Bu tipler arasındaki ana fark, eriyik viskozitesidir, daha viskoz dereceler, ekstrüzyon teknikleriyle işlenmek için daha uygundur.

(4) N-Sübstitüsyon. -CONH- grubundaki hidrojen atomunun, -CH3 ve -CH2OCH3 gibi gruplarla yer değiştirmesi, zincirler arası çekimde bir azalmaya ve bunun sonucunda yumuşama noktasında bir azalmaya neden olacaktır. Kauçuksu ürünler, metoksimetil naylonlardan elde edilebilir.

(5) Kopolimerizasyon. Monomer kısımlarının izomorf olduğu nadir durumlar dışında kopolimerizasyon, her zamanki gibi daha az kristalin ve sıklıkla amorf materyallere yol açar. Beklendiği gibi, bu malzemeler tok, deri benzeri, esnek ve dolgu maddesi katılmadığında epey saydamdır.

Naylonların özellikleri, kristalleşme miktarından büyük ölçüde etkilenir. Bazı polimerlerde, örneğin poliasetaller ve PCTFE, işleme koşullarının kristallenme derecesi üzerinde sadece küçük bir etkisi vardır, naylonlar söz konusu olduğunda belirli bir polimerin kristallenme derecesi % 40'a kadar değişebilir. Bu nedenle, yavaşça soğutulan ve ardından tavlanan kalıplanmış bir naylon 6 ,% 50-60 kristalize olabilirken, hızla soğutulan ince cidarlı dökümler sadece% 10 kristalize olabilir.

Diğer kristallin polimerlerde olduğu gibi, özellikler sadece toplam kristallenme yüzdesine değil, aynı zamanda sferulitler gibi morfolojik yapıların büyüklüğüne de bağlıdır. İşleme yöntemine göre farklı morfolojik yapılar oluşacaktır. Yavaşça soğutulan eriyikler, sferulitler oluşturabilir, hızla soğutulmuş polimerler sadece ince agregalar oluşturabilir. Bundan şu sonuç

çıkar; enjeksiyonla kalıplamada, hızlı soğutulmuş yüzey tabakalarının morfolojik formu, daha yavaş soğutulmuş merkezlerinkinden oldukça farklı olabilir. Küçük sferulitler, nükleasyon ajanları kullanılarak elde edilebilir ve bu, bir enjeksiyon kalıplamada daha üniform bir yapı sağlayabilir.

Birkaç yıl önce, polimerin % 0.1 kadar ince bir silika ile beslenmesinin, polimere daha fazla çekme mukavemeti, sertlik ve aşınma dayanımı verdiği ancak darbe mukavemetinde ve kopma uzamasında bir miktar azalmaya neden olduğu bulunmuştur. Sonraki gelişmelerde nükleasyon ajanları olarak fosfor bileşiklerinin kullanılmasının, son derece kısa (tipik bir örnek olarak 30 sn den 4 saniyeye) kalıplama döngüleri verdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, aşırı nükleasyonun bazı istenmeyen özelliklere sahip bir kristal yüzey tabakası verme eğiliminde olduğu belirlenmiştir.

Naylon 46 tedarikçileri, yüksek derecede simetrik zincir yapısına sahip olan bu polimerin hem yüksek kristallenme derecesine hem de yüksek oranda nükleasyon oranına yol açtığına özellikle dikkat çekmiştir. Buna karşılık, yüksek nükleasyon oranı, bu durumda naylon 6 ve 66'dan daha yüksek bir darbe dayanımına yol açtığı belirtilen, ince kristal bir yapıya yol açar.

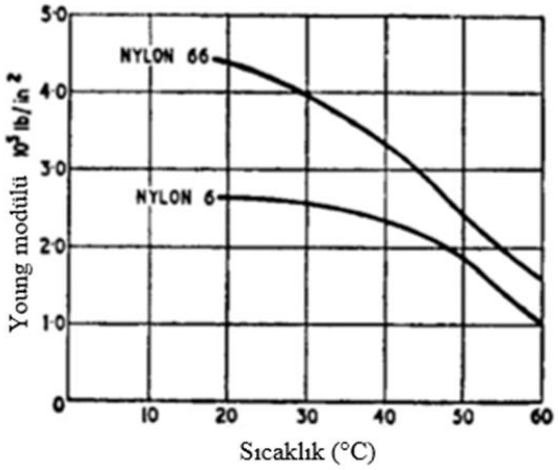
Kristalin polimerler de yaygın olarak olduğu gibi, camsı geçiş sıcaklığı alifatik poliamid homopolimerlerinde sadece ikincil bir öneme sahiptir. İyi bir şekilde kurutulmuş polimerler yaklaşık 50 ° C'lik Tg değerine sahiptir, bu değer su emildikçe 0 °C'ye kadar düşmektedir. Oda sıcaklığında her zamanki miktarlarda absorplanmış su içeren naylon 66 nın Tg değeri biraz daha yüksek görünür ve kristalleşme sadece çok yavaş gerçekleşebilir. Bu, iki yıla kadar oluşabilecek büzülme sonrası etkilere yol açabilir. Naylon 6 ile etki daha az belirgindir. Büzülme sonrası prosesi, numunelerin yüksek bir sıcaklıkta tavlanmasıyla hızlandırılabilir, tipik olarak bu, polimer için maksimum kristalleşme hızına karşılık gelir.

Kristallenme derecesi ne kadar büyük olursa, su emilimi o kadar az olur ve dolayısıyla polimerin özellikleri üzerinde, nemin etkisi daha az olur. Kristallenme derecesi elektriksel ve mekanik özellikler üzerinde de bir etkiye sahiptir. Özellikle yüksek kristallenme derecesi, yüksek aşınma direncine yol açar [1].

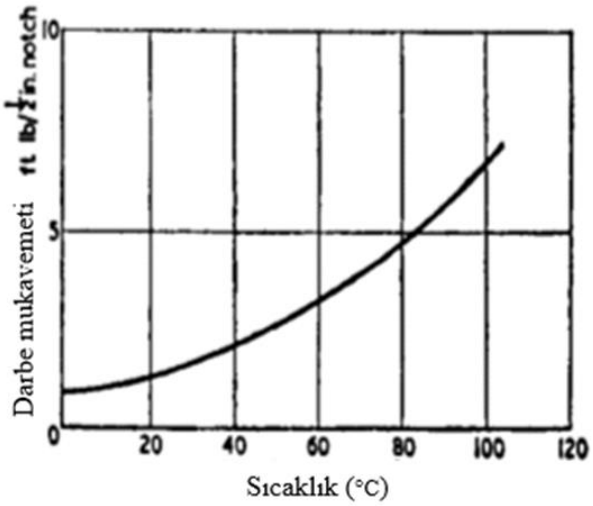
2.1.3 Naylonların Genel Özellikleri

Bazı ticari naylonların tipik mekanik özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir. Tabloda verilen değerler, kalıplar üzerinde yapılmış ve sıkıca kontrol edilmiş sıcaklık, test hızı ve nem koşulları

altında test edilmiş numunelerden elde edilmiştir. Bu koşullardaki değişiklikler veya katkı maddelerinin kullanımı bu özellikleri büyük ölçüde etkileyebilir. Bu faktörlerin mekanik özellikler üzerindeki etkisinin detayları ticaret literatüründe yayınlanmıştır ancak bazı dikkat çeken özellikleri göstermek için Şekil 2.6 ve 2.7 eklenmiştir.



Şekil 2.6: Naylon 66 ve naylon 6 young modülüne sıcaklığın etkisi.

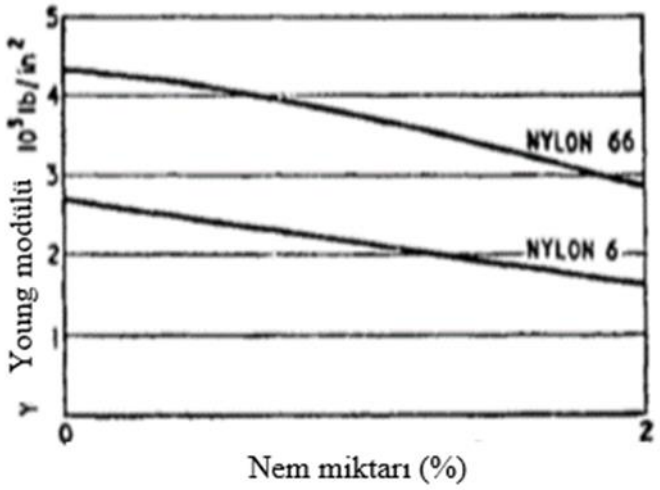


Şekil 2.7: Naylon 66 darbe mukavemetine sıcaklığın etkisi.

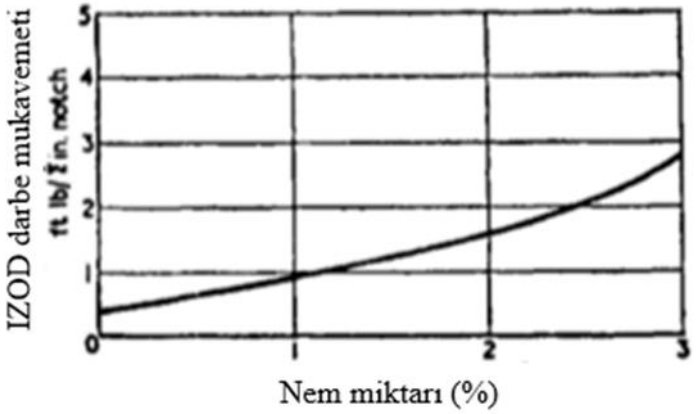
Özellik	Birim	ASTM test	46 (kuru)	66	6	610	612	11	12	66/610 (35:65)	66/610/6 (40:30:30)
Akma sınırındaki çekme mukavemeti	Ibf/in^2 (MPa)	D.638	14700 (100)	11500 (80)	11000 (76)	8500 (55)	8800 (60)	5500 (38)	6600 (45)	5500 (38)	-
Kopma anındaki çekme mukavemeti	Ibf/in^2 (MPa)	D.638	11500 (80)	-	-	-	8800 (60)	7600 (52)	7800 (54)	-	7500 (51)
Kopma anındaki uzama	%	D.638	30	80-100	100-200	100-150	100-250	30-300	200	>200	300
Çekme modülü	Ibf/in^2 (MPa)	-	4.3×10^5 (3000)	4.3×10^5 (3000)	4×10^5 (2800)	3×10^5 (2100)	-	2×10^5 (1400)	2×10^5 (1400)	2×10^5 (1400)	2×10^5 (1400)
Darbe mukavemeti (kuru) (IZOD) 73°F	$ft\ Ibf/in^{-1}$	(BS 2712) D.256	-	1.3 -	1.0 -	1.1 -	- 0.65-0.85	-	-	-	-
Rockwell sertliği		D.785	R 123	R 118	R 112	R 111	R 114	R 108	R 107	-	R 83
Özgül ağırlık		D.792	1.18	1.14	1.13	1.09	1.07	1.04	1.02	1.08	1.09

Tablo 2.1: Tipik poliamidlerin mekanik özellikleri

Şekil 2.6, sıcaklığın naylon 66 ve naylon 6'nın gerilim modülüne etkisini ve Şekil 2.7 sıcaklığın naylon 66'nın darbe mukavemetine etkisini göstermektedir. Şekil 2.8 nemin, naylon 6 ve 66'nın modülü üzerindeki yoğun plastikleştirici etkisini gösterirken, Şekil 2.9, nem içeriğinin darbe mukavemeti üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır.



Şekil 2.8: Nem miktarının naylon 66 ve naylon 6'nın young modülü üzerindeki etkisi.



Şekil 2.9: Nem miktarının naylon 66 ve naylon 6 nın darbe mukavemetine etkisi.

Kullanım sırasındaki deneyimler ve laboratuvar testleri, naylonların son derece iyi aşınma direncine sahip olduğunu göstermiştir. Bu özellik, harici kayganlaştırıcıların eklenmesiyle ve yüksek oranda kristalin sert bir yüzey geliştiren koşullar altında işlenerek (örneğin sıcak enjeksiyon kalıpları kullanılarak ve yüksek bir sıcaklıkta (naylon 66 için 150-200 °C) oksitleyici olmayan bir akışkanda tavlama yoluyla) daha da geliştirilebilir.

Naylonların sürtünme katsayıları, asetal reçinelerden kısmen daha yüksektir. Elde edilen sonuçlar ölçüm yöntemine bağlı olacaktır, ancak tipik özellikler Tablo 2.2 de verilmiştir.

Tablo 2.2: Naylon 66 nın kinetik sürtünme katsayısı.

Hareketli Yüzey	Sabit Yüzey		
	Naylon (kalıplanmış)	Naylon (işlenmiş yüzey)	Yumuşak çelik
Naylon (kalıplanmış)	0.63	0.52	0.31
Naylon (işlenmiş yüzey)	0.45	0.46	0.33
Yumuşak çelik	0.41	0.41	0.6-1.0

Kayganlaştırıcıların naylon 66'nın kinetik sürtünme katsayısı üzerindeki etkisi Tablo 2.3 'de gösterilmiştir.

Rulman uygulamalarında, üst çalışma limitleri sürtünme ısısı oluşumuyla belirlenir, bu da çalışma koşulları altında sürtünme katsayısı ile ilgilidir. Bu uygulama için bir malzemenin üst çalışma sınırlarının bir ölçüsü, tolere edilebilen maksimum PV değeridir (öngörülen rulman alanındaki lbf/in2 cinsinden yükün ve ft/dk cinsinden çevresel hızın çarpımı). Baştan yağlanmış naylon rulmanlar 8000 PV değerlerinde aralıklı olarak kullanılabilir iken yağlanmamış naylon 66 rulmanlarının sürekli çalışması için maksimum 500-1000 PV değeri önerilmiştir. Sürekli olarak yağlanan rulmanlar ile daha yüksek maksimum PV değerleri kullanılabilir.

Tablo 2.3: Kayganlaştırıcıların naylon 66 nın kinetik sürtünme katsayısına etkisi.

Kayganlaştırıcı	Sürtünme katsayısı
-	0.46
Su	0.24
Sıvı parafin	0.13
Grafit	0.28

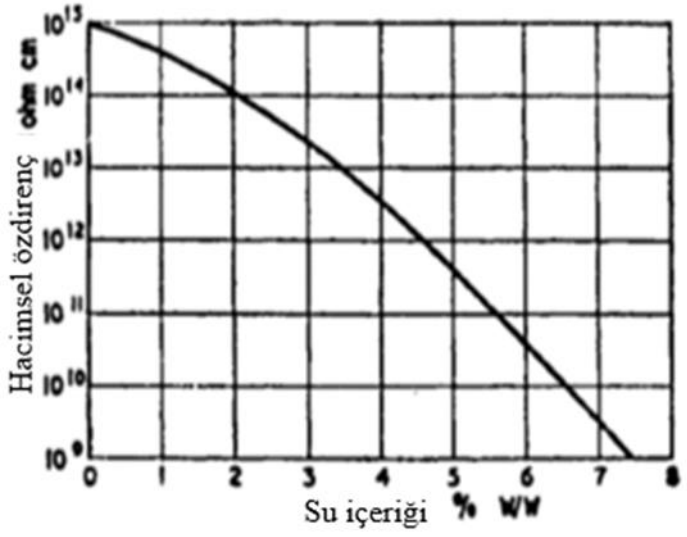
Naylonların camsı geçiş sıcaklıklarının oda sıcaklığının altında olduğu görülmektedir, böylece malzemeler genel kullanım koşulları altında yüksek kristallenme derecesine rağmen bir esneklik ölçüsüne sahiptir. Polimerler oldukça keskin bir şekilde tanımlanmış erime noktalarına sahiptir ve bu sıcaklığın üzerinde, homopolimerler düşük erime viskozitelerine sahiptir. Naylonların bazı termal özellikleri Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.4: Dolgusuz naylonların termal özellikleri.

Özellik	Birim	46 (kuru)	66	6	610	612	11	12	66/610/6 (40:30:30)
Erime sıcaklığı	°C	295	264	215	215	210	185	175	160
Isıl eğilme sıcaklığı	°C								
(264 lbf/ in^2)		150-170	75	60	55	65	55	51	30
(66 lb/ in2)		-	200	155	160	160	150	140	-
Lineer genleşme katsayısı	10^{-5} cm/cm°C	9.2	10	9.5	15	9	15	12	-

Naylonun (46) nın yüksek bükülme sıcaklığı kısmen, CONH- grupları arasındaki küçük ve çift sayıdaki metilen gruplarının bir neticesi olan yüksek Tm' ye ve aynı zamanda yüksek sertleşme etkisine neden olan yüksek kristallenme derecesine bağlıdır. Yukarıda bahsi geçen 150 °C lik değer, 80 °C lik kalıp sıcaklığı kullanıldığı durumda söz konusudur. Eğer, hızlı nükleasyon ve kristalleşmeyi kolaylaştıran, 120 °C lik kalıp sıcaklığı kullanılırsa, bükülme sıcaklığı 170 °C ye yükselir. Bahsi geçen tüm rakamlar, dolgusuz naylonlar için geçerlidir. Dolgu olarak cam

elyafın dahil edilmesi, elde edilen bükülme sıcaklığı değerleri arasındaki farkı önemli ölçüde daraltır.



Şekil 2.10: Su içeriğinin naylon 66 nın hacimsel özdirencine etkisi.

Naylonlar düşük sıcaklıklarda ve düşük nem koşullarında makul derecede iyi yalıtkandır, ancak nem ve sıcaklık arttıkça yalıtım özellikleri bozulur. Emilen su miktarının naylon 66'nın hacimsel özdirenci üzerindeki etkileri Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Bu etki naylon 6 için daha da büyüktür, ancak naylon 11 ile belirgin olarak daha azdır. Naylonların bazı tipik elektriksel özellikleri Tablo 2.5'te verilmiştir.

Naylon 46, 6, 66, 610, 11 ve 12 hidrokarbonlara karşı son derece iyi direnç gösteren polar kristalin malzemelerdir. Esterler, alkil halojenürler ve glikoller çok az etkiye sahiptir. Alkoller genellikle bir miktar şişirme etkisine sahiptir ve aslında bazı kopolimerleri (örneğin naylon 66/610/6) çözündürebilirler. Naylonlar için birkaç çözücü vardır. En yaygın olanları formik asit, buzlu asetik asit, fenoller ve kresollerdir.

Mineral asitler naylonları aşındırır, ancak aşınma oranı naylonun türüne ve asidin cinsine ve konsantrasyonuna bağlıdır. Nitrik asit genellikle tüm konsantrasyonlarda aktiftir. Naylonların oda sıcaklığında alkalilere karşı çok iyi direnci vardır. Tüm kimyasallara karşı direnç, yüksek sıcaklıklarda daha sınırlıdır.

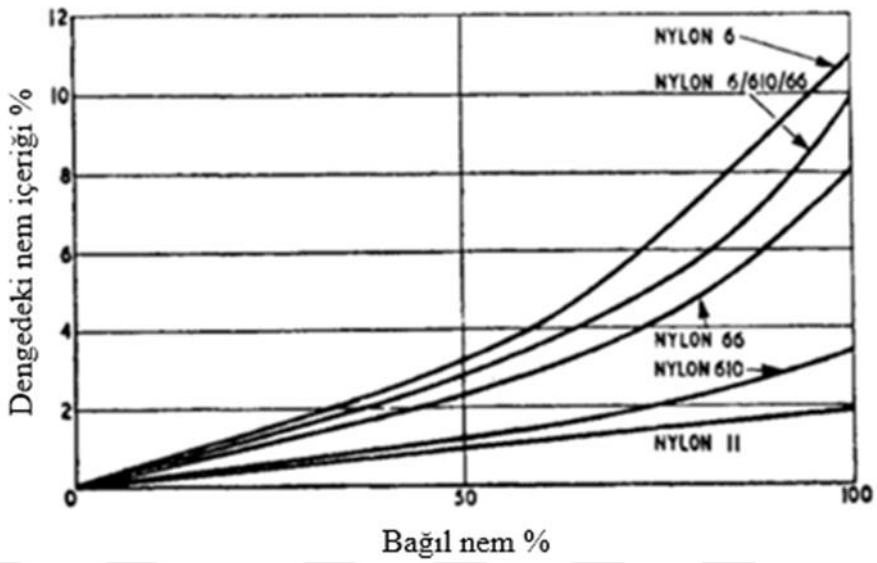
Tablo 2.5: Naylonların* elektriksel özellikleri.

Özellik	Birim	66	6	11	610	66/610/6 (40:30:30)	66/610 (35:65)
Hacimsel özdirenç	Ω m (kuru)	$>10^{17}$	$>10^{17}$	-	$>10^{17}$	-	-
	Ω m 50% RH	10^{15}	-	-	10^{16}	10^{15}	10^{15}
	Ω m 65% RH	10^{14}	-	10^{13}-10^{14}	-	-	-
Dielektrik sabiti	10^3 Hz (kuru)	3.6-6.0	3.6-6.0	-	3.7	-	-
	10^3 Hz 65% RH	-	-	3.7	-	-	-
	10^6 Hz 50% RH	3.4	-	-	-	-	-
Güç faktörü	10^3 Hz (kuru)	0.04	0.02-0.06	-	0.02	-	-
	10^6 Hz 65% RH	-	-	0.06	-	-	-
Dielektrik dayanımı	kV/cm 50% RH 25°C	>100	>100	-	>100	-	-

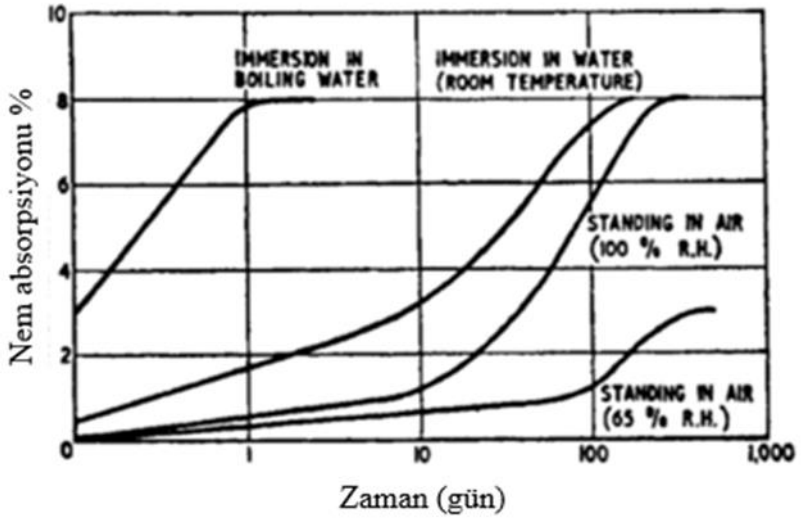
*Naylon 11 ile ilgili veriler Rilsan ticari literatüründen, diğer polimerler ile ilgili veriler ICI tarafından sağlanan bilgilerden elde edilmiştir.

Naylonlar higroskopiktir. Şekil 2.11, farklı naylonların, dengede su emiliminin oda sıcaklığında neme göre nasıl değiştiğini göstermektedir. Şekil 2.12, nem emme hızının çevre koşullarından nasıl etkilendiğini gösterir.

Emilen suyun plastikleştirme etkisi vardır ve dolayısıyla çekme mukavemeti ve modülünde bir azalmaya ve darbe mukavemetinde bir artışa neden olur. Daha önce de bahsedildiği gibi, emilen suyun varlığı da elektriksel özelliklerin bozulmasına neden olur.



Şekil 2.11: Bağıl nemin naylonların su emilimine etkisi.



Şekil 2.12: Çevre koşullarının, naylon 66 nem emme hızına etkisi (numune kalınlığı: 1.8 in).

Yapısından beklenebileceği gibi, şimdiye kadar bahsi geçen diğer ticari naylonlardan herhangi birine kıyasla naylon 46 daha yüksek bir su emme seviyesine sahiptir (23 ° C' de yaklaşık% 14'dür). Bu nedenle kuru, kalıplanmış numunelerin özelliklerinde atmosferik koşullara göre

koşullandırılan örneklere kıyasla, büyük farklılıklar olabilir. Bu farklılıkların bazıları Tablo 2.6'da vurgulanmıştır.

Tablo 2.6: Naylon 46'nın seçilmiş mekanik özellikleri üzerinde koşullandırmanın etkisi (ISO 1110 hızlandırılmış yönteme göre koşullandırma; 70 ° C/ %62 bağıl nem. Tüm ölçümler 23 ° C de yapılmıştır).

Özellik	ISO Test No	Kuru	Koşullandırılmış
Darbe mukavemeti (IZOD, kJ/m^2)	R180	10	40
Akma sınırındaki çekme mukavemeti (MPa)	R527	100	40
Kopmadaki çekme mukavemeti (MPa)	R527	80	65
Kopmadaki uzama (%)	R527	30	280
Çekma modülü (MPa)	R527	3000	1000
Eğme modülü (MPa)	178	3200	1000
Rockwell sertliği	(ASTM D 785)	R123	R107

İç mekanlarda kullanılan veya güneş ışığından korunan naylonlar oda sıcaklığında yaşlanma özelliklerinde kayda değer bir değişiklik göstermezler. Doğrudan güneş ışığına maruz kaldıklarında polimerlerin, özellikle gevrekleşmenin gerçekleşmesi muhtemel olan film ve filament uygulamalarında, kullanılmasında dikkatli olunmalıdır. Stabilize edici bileşikler kullanılırsa bazı iyileştirmeler elde edilebilir. 60 ° C'nin üzerindeki sıcaklıklarda. sürekli olarak havaya maruz kalmak aynı zamanda yüzeydeki renklerin bozulmasına ve kalıpta yapılmış malzemenin daha düşük darbe dayanımına neden olacaktır. 100 ° C'de kullanılan, kalıptan çıkmış bir malzemenin kullanım süresi sadece dört ila altı hafta arasında olacaktır.

Kalıptan çıkmış malzeme yağa daldırılırsa veya oksijenle korunmuşsa, oldukça uzun bir ömür süresi beklenebilir. Isıl kararlı cinsler belirgin bir şekilde gelişmiş dirence sahiptir [1].

2.1.4 Poliamidlerin Kullanım Alanları

Tüm naylonların dünyadaki üretiminin yaklaşık %90’ nı elyaf olarak piyasaya girer. Neredeyse tüm kalanlar plastik uygulamalar için kullanılır. Yüksek maliyetlerinden dolayı, naylonların

üçte biri fiyatına sahip polietilen ve polistiren gibi, genel amaçlı malzemeler haline gelememişlerdir. Bununla birlikte naylonlar; tokluk, sertlik, aşınma direnci, makul ısı direnci ve benzin direnci kombinasyonunun önemli olduğu özel amaçlar için, plastik malzeme olarak giderek artan bir kullanım oranına ulaşmıştır.

Naylonların plastik olarak en çok kullanımı, makine mühendisliği alanındadır. Naylon 6, naylon 66, naylon 610, naylon 11 ve naylon 12 ağırlıklı olarak kullanılmaktadır. Başlıca dişli, kam, burç, rulman ve valf yatakları üretiminde kullanılır. Naylondan yapılmış fermuarlar geleneksel olarak kumaş ve metalden yapılmışlara göre daha uzun süre dayanır. Naylondan imal edilmiş hareketli parçalar, çoğunlukla yağlama olmadan çalışabilme ve genellikle tek parça halinde kalıplanma avantajına sahiptir. Yukarıda belirtilen naylonlar arasında, naylon 11 ve naylon 12, en düşük su emilimine sahiptir ve işlenmesi kolaydır ancak mekanik özelliklerde bir miktar azalma söz konusudur. En iyi mekanik özellikler için, naylon 66 dikkate alınabilir ancak bu malzeme işlenmesi en zor ve yüksek su emme özelliğine sahip olanıdır. Naylon 6'nın işlenmesi daha kolaydır ancak daha yüksek su emme özelliğine sahiptir. Diğer kullanım alanları; naylon saç tarakları, gıda maddelerini paketlemek için naylon film (tipik bir örnek; naylon 6 nın bariyer tabakası olarak kullanıldığı, LDPE / LLDP / naylon 6'nın birlikte ekstrüzyona tabi tutulmuş filmlerinden yapılmış süt torbalarıdır)) ve eczacılık ürünleridir. Son bahsi geçen örneklerde naylonun önemi, düşük koku iletimi ve torbada pişirme özelliğinden kaynaklanmaktadır. Naylonlar makul bir ısı direncine sahiptir. Spatula bıçakları ve naylon 66 kaşıkları en yüksek pişirme sıcaklıklarına dayanır.

Filmin yanı sıra, monofilament olarak ekstrüde edilmiş naylonların diğer bazı kullanım alanları şunlardır: cerrahi dikiş ipliği, fırça püskülü, peruklar, spor malzemeleri, dış mekan döşemeleri ve olta balıkçılığı.

Naylonların kaprolaktamın polimerizasyonu ile kalıba döküm yöntemiyle üretilmesi ve bu yolla büyük nesneler üretilebilmesi, naylonların mühendislik ve diğer uygulamalarda kullanımını genişletmiştir. Bu proses, nispeten gerilimsiz, makul derecede tutarlı morfolojik yapıya ve % 45-50 kristallenme derecesine sahip ürünler verir ve bu yüzden daha yüksek çekme mukavemeti, modül, sertlik ve sürünme direncine yol açar.

Polimerizasyon dökümüyle üretilen ürünlerden bazıları şunlardır: Tekstil ve kağıt endüstrilerinde kullanım için ana tahrik dişlileri, madencilik endüstrisinde kullanılan konveyör kovaları, kömür yıkama ekipmanları için kovan ve küçük deniz taşıtları için pervaneler [2].

2.2 KOMPOZİTLER

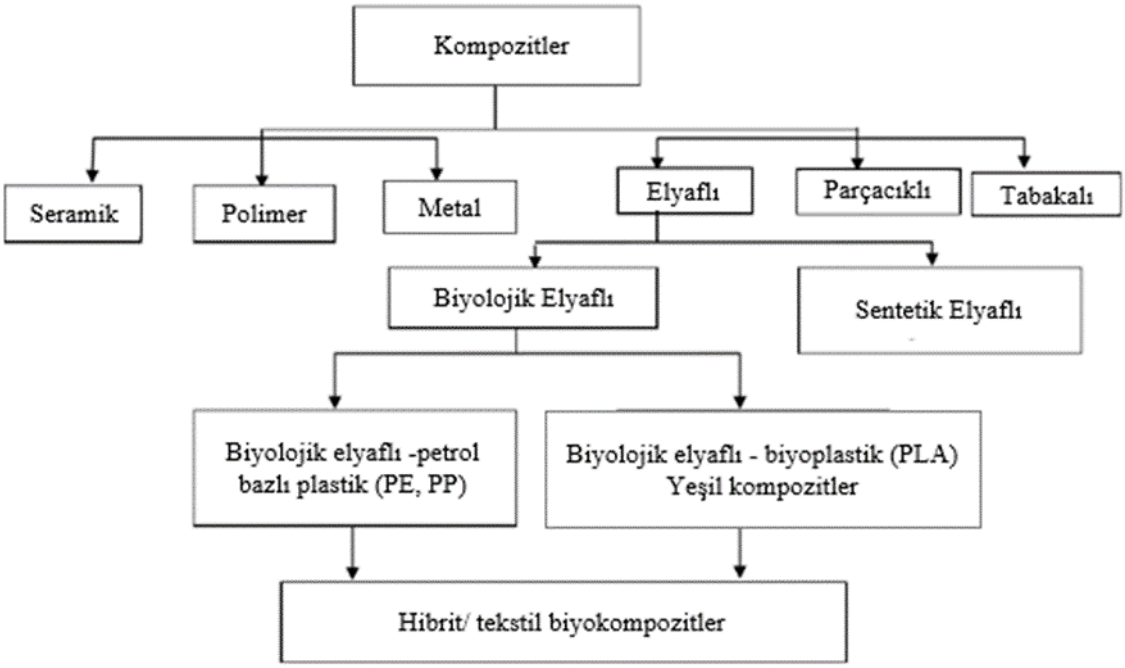
Bir kompozit, en az iki farklı malzemenin- seçilen bir dolgu veya takviye malzemesi ve uygun matris bağlayıcı (örneğin reçine)- karakteristik özellikler elde etmek için makro seviyede (birbiri içerisinde çözünmeyecek şekilde) birleştirilmesiyle meydana gelen yeni malzemedir. Bir kompozitin bileşenleri, birbiri içerisinde tamamen çözünmez veya karışmaz ancak yinede birlikte hareket eder. Bileşenler arasında atom alışverişi bulunmamaktadır. Kompozit bileşenleri kimyasal olarak birbirlerini etkilemezler. Karışım nanometre seviyesindeki partiküller düzeyinde olursa bu tip kompozitlere nano kompozitler denir. Bileşenler ve aralarındaki arayüzey genellikle fiziksel olarak tanımlanabilir, ve genellikle kompozitin özelliklerini kontrol eden, arayüzün davranışı ve özellikleridir. Bir kompozitin özellikleri, tek başına hareket eden bileşenlerin hiçbiri ile elde edilemez [3].

2.2.1 Kompozitlerin Sınıflandırılması

Matris fazına göre kompozitler, metal matris kompozitler, seramik matris kompozitler, polimer matris kompozitler olarak sınıflandırılabilir (şekil 2.13). Sınıflandırma takviye türüne göre; parçacıklı kompozitler, elyaflı kompozitler ve tabakalı kompozitler şeklindedir. Elyaflı kompozitler, doğal/biyolojik elyaflı veya sentetik elyaflı olarak bir alt gruba ayrılabilir. Biyolojik elyaflı kompozitler, biyobozunur olmayan matrisli ve biyobozunur matrisli olarak ikiye ayrılır. Doğal/biyolojik elyaftan ve biyobozunur matrisden oluşan biyolojik bazlı kompozitler yeşil kompozitler olarak anılır. Biyolojik bazlı kompozitler, hibrit kompozitler ve tekstil kompozitler olarak ayrıca bölünebilir. Hibrit kompozitler, iki veya daha fazla tipte elyafın kombinasyonundan oluşur.

Polimer matris kompozitler (PMC) düşük maliyetleri ve basit imalat yöntemleri nedeniyle çok popülerdir. Ticari olarak üretilen kompozitlerin çoğunda, reçine çözeltisi adı verilen bir polimer matris malzeme kullanılır. Başlangıç hammaddelerine bağlı olarak, birçok farklı polimer mevcuttur. Her biri çok sayıda çeşitlilik gösteren birkaç geniş kategori vardır. En yaygın olanları polyester, vinil ester, epoksi, fenolik, poliimid, poliamid, polipropilen, polieter eter keton (PEEK) olarak bilinir. Takviye malzemesi çoğu zaman elyaftır, ancak öğütülmüş

mineraller de olabilir. Son ürünün reçine içeriğini azaltmak için aşağıda açıklanan çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Temel kural olarak, el yatırması% 60 reçine ve % 40 elyaf içeren bir ürünle sonuçlanırken, vakum infüzyonu % 40 reçine ve % 60 elyaf içerikli bir son ürün verir. Ürünün mukavemeti büyük ölçüde bu orana bağlıdır.



Şekil 2.13: Kompozitlerin sınıflandırılması.

Takviyesiz polimerlerin yapı malzemesi olarak kullanımı, mekanik özelliklerinin (yani mukavemet, modül ve darbe dayanımı) düşük seviyede olması nedeniyle ile sınırlıdır. Polimerlerin kuvvetli elyaf ağ ile takviye edilmesi, aşağıdaki özelliklerle karakterize edilen PMC'lerin üretilmesine olanak verir: Yüksek özgül mukavemet, yüksek özgül rijitlik, yüksek kırılma direnci, iyi aşınma direnci, iyi darbe dayanımı, iyi korozyon direnci, iyi yorulma direnci, düşük maliyet.

PMC'lerin başlıca dezavantajları düşük termal direnç ve yüksek termal genleşme katsayısıdır [4].

2.2.2 Kompozitlerde Kullanılan Katkı Maddeleri

Kalıpla biçimlendirilen ana naylon malzemelerinin her biri çeşitli sınıflarda mevcuttur. Bunlar moleküler ağırlıkta farklılık gösterebilir, ancak mevcut olabilecek katkıların cinsinden dolayı da farklılık gösterebilir. Naylonda kullanılan katkı maddeleri şu şekilde gruplandırılabilir [1]:

(1) Isı stabilizatörleri, (2) Işık stabilizatörleri, (3) Plastifiyanlar, (4) Yağlayıcılar, (5) Takviye dolguları, (6) Pigmentler, (7) Mantar öldürücüler, (8) Nükleasyon ajanları, (9) Alev geciktiriciler, (10) Darbe arttırıcılar.

Takviye malzemelerinden biri olan cam elyaflar iki kategoriye ayrılır, düşük maliyetli genel amaçlı elyaflar ve birinci sınıf özel amaçlı elyaflar. Tüm cam elyafların % 90'ından fazlası genel amaçlı ürünlerdir. Bu elyaflar E camı olarak bilinir ve ASTM şartnamesine tabidir. Geri kalan cam elyafları özel amaçlı premium ürünlerdir. Çoğunun E-glass gibi, özel nitelikleri işaret eden harf tanımlamaları vardır. Bazılarının ticari adları vardır, ancak hepsi ASTM şartnamesine tabi değildir. Başlıca çeşitler Tablo 2.7 de ki gibidir [5].

Tablo 2.7: Elyaf çeşitleri.

Harf tanımlaması	Özellik
E, elektriksel	Düşük elektriksel iletkenlik
S, mukavement	Yüksek mukavemet
C, kimyasal	Yüksek kimyasal dayanım
M, modül	Yüksek rijitlik
A, alkali	Yüksek alkali veya soda kireç camı
D, dielektrik	Düşük dielektrik sabiti

Tablo 2.8 ticari cam elyafların bileşimini, Tablo 2.9 ise fiziksel ve mekanik özelliklerini göstermektedir [5].

Elyaf	Ref	Bileşim (% ağırlıkça)												
		Sio_2	B_2o_3	Al_2O_3	CaO	MgO	ZnO	TiO_2	Zr_2O_3	Na_2O	K_2O	Li_2O	Fe_2o_3	F_2
Genel amaçlı elyaflar														
Bor içeren E-sınıfı	1,2	52-56	4-6	12-15	21-23	0.4-4	…	0.2-0.5	…	0-1	Eser miktarda	…	0.2-0.4	0.2-0.7
Bor içermeyen E-sınıfı	7	59	…	12.1	22.6	3.4	…	1.5	…	0.9	…	…	0.2	…
	8	60.1	…	13.2	22.1	3.1	…	0.5	…	0.6	0.2	…	0.2	0.1
Özel amaçlı elyaflar														
ECR-sınıfı	1,2	58.2	…	11.6	21.7	2.0	2.9	2.5	…	1.0	0.2	…	0.1	Eser miktarda
D-sınıfı	1,2	74.5	22.0	0.3	0.5	…	…	…	…	1.0	< 1.3	…	…	…
	2	55.7	26.5	13.7	2.8	1.0	…	…	…	0.1	0.1	0.1	…	…
S-R- ve Te-sınıfı	1,2	60-65.5	…	23-25	0-9	6-11	…	…	0-1	0-0.1	…	…	0-0.1	…
Silika/ kuvars	1,2	99.9999	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…

Tablo 2.8: Ticari cam elyafların bileşimi.

Elyaf	Log 3 şekillendirme sıcaklığı		Sıvılaşma sıcaklığı		Yumuşama sıcaklığı		Tavlama sıcaklığı		Sünme sıcaklığı		Yığın yoğunluğu, tavlanmış cam, g/cm^3
	°F	°C	°F	°C	°F	°C	°F	°C	°F	°C	
Genel amaçlı elyaflar											
Bor içeren E-sınıfı	2120-2185	1160-1196	1950-1970	1065-1077	1525-1580	830-860	1215	657	1140	616	2.54-2.55
Bor içermeyen E-sınıfı	2300	1260	2190	1200	1680	916	1355	736	1275	691	2.62
Özel amaçlı elyaflar											
ECR-sınıfı	2215	1213	2120	1159	1615	880	1342	728	1275	691	2.66-2.68
D-sınıfı	…	…	…	…	1420	770	…	…	885	475	2.16
S-sınıfı	2850	1565	2730	1500	1935	1056	…	…	1400	760	2.48-2.49
Silika/ kuvars	> 4170	> 2300	3038	1670	…	…	…	…	…	…	2.15

Elyaf	Lineer genleşme katsayısı 10-6/°C	Spesifik ısı, cal/g/°C	Dielektrik sabiti (oda sıc.) (1 MHz de)	Dielektrik dayanımı, Kv/cm	Hacimsel özdirenç (oda sıc.), log10 (Ω cm)	Kırılma indisi (yığın)	Ağırlık kaybı (24 s de, %10 H2SO4 içinde)	Çekme mukavemeti 23 °C de (73 °F)		Young modülü		Filaman kopma uzaması, %
								ksi	Mpa	10^6 psi	GPa	
Genelamaçlı elyaflar												
Bor içeren E-sınıfı	4.9-6	0.192	5.86-6.6	103	22.7-28.6	1.547	~41	450-551	3100-3800	11.0-11.3	76-78	4.5-4.9
Bor içermeyen E-sınıfı	6	…	7.0	102	28.1	1.560	~6	450-551	3100-3800	11.6-11.7	80-81	4.6
Özel amaçlı elyaflar												
ECR-sınıfı	5.9	…	…	…	…	1.576	5	450-551	3100-3800	11.6-11.7	80-81	4.5-4.9
D-sınıfı	3.1	0.175	3.56-3.62	…	…	1.47	…	349	2410	…	…	…
S-sınıfı	2.9	0.176	4.53-4.6	130	…	1.523	…	635-666	4380-4590	12.8-13.2	88-91	5.4-5.8
Silika/ kuvars	0.54	…	3.78	…	…	1.4585	…	493	3400	10.0	69	5

Tablo 2.9: Ticari cam elyafların fiziksel ve mekanik özellikleri.

2.2.3 Cam Dolgulu Naylonlar

Termoplastiklerin metallerle karşılaştırıldığında dezavantaj gösterdiği çok sayıda özellik vardır. Bunlar aşağıdaki gibidir;

(1) Düşük rijitlik ve çekme dayanımı.

(2) Yüksek ısıl genleşme katsayısı ve yüksek su emme özelliği nedeniyle boyutsal kararsızlık.

(3) Kırılmaya karşı düşük darbe dayanımı.

(4) Düşük maksimum servis sıcaklığı.

(5) Düşük sürünme direnci.

(6) Düşük sertlik ve çizilme direnci.

Bu dezavantajları en aza indirmek için bir dizi cam dolgulu termoplastik çeşitleri başarıyla uygulanmıştır. Bunlardan cam dolgulu naylonlar en önemli grubu oluşturur ve bunlar sırayla cam elyaf dolgulu ve cam boncuk dolgulu çeşitler olarak bir alt grupta toplanabilir.

Cam elyaf dolgulu türler iki yolla elde edilebilir.

Birinci yol, yaklaşık 0,3 cm çapında, 0,6-1,2 cm boyunda pellet şeklinde kırpılmış cam takviyeli bir iplik üretmek için sürekli bir cam elyafının (fitil şeklinde) bir polimer eriyiği veya çözeltisi boyunca geçirilmesi işlemini içerir. Bu durumda elyaflar, pelletin uzun eksenine paralel olacaktır. Alternatif bir yol ise, bir ekstrüderde yaklaşık 0.6 cm (1/4 inç) uzunlukta cam elyaf ve reçine karışımının harmanlanmasıdır. Genellikle E sınıfı ve yaklaşık 0.001 cm çapında cam kullanılır (% 20 den % 40 a kadar) . Naylonla harmanlama işleminden önce cam elyaflar, cam fitilin mekanik kullanımını iyileştirmek için bir kayganlaştırıcı, reçine-cam bağını iyileştirmek için silan gibi bir bağlayıcı madde ve filamentleri bir arada tutmak için bir miktar poli (vinil asetat) reçinesi ile muamele edilir.

Bu takviye, çekme dayanımı, modül, sertlik, sürünme direnci, yük altında eğilme sıcaklığı gibi özelliklerde önemli bir artışa ve genleşme katsayısında keskin bir azalmaya yol açar. Tipik rakamlar Tablo 2.10'da gösterilmektedir.

Cam elyaf takviyeli naylonlar, dolgusuz polimerlerin en az üç katı sürünme direncine sahiptir. Darbe dayanımı durumunda durum biraz karmaşıktır, çünkü dolgusuz naylonlar zor kırılma gösterme eğilimindeyken dolgulu polimerler gevrek bir kırılma gösterirler. Öte yandan, cam dolgulu polimerler daha az çentik duyarlılığına sahiptir ve bazı test ve servis koşullarında cam dolgulu naylonlar daha tatmin edici olabilir.

Diğer kristalin polimerlerde olduğu gibi, cam elyafının dahil edilmesi, ısıl eğilme sıcaklıkları ile kristalin erime noktası arasındaki farkı daraltmaktadır.

Tablo 2.10: Cam elyaf dolgulu ve dolgusuz naylon 66 nın kıyaslanması.

Özellik	Birim	ASTM testi	Cam Dolgulu	Dolgusuz
Özgül ağırlık	-	D.792	1.38	1.14
Çekme mukavemeti	10^3 lbf/ in2 ('MPa)	D.638	23 159	11.5 79
Kopmadaki uzama	%	D.638	3-5	80-100
Eğme modülü (MPa)	10^5 lbf/ in2 ('MPa)	D.790	11 8000	4.3 3000
24 s su emme (doygunlukta)	%	D.570	5.6	8.9
Lineer genleşme katsayısı	in/in °F (cm/cm °C	D.696	1.65×10^{-5} 2.8×10^{-5}	5.6×10^{-5} 9.9×10^{-5}
Yük altında eğilme sıcaklığı				
66 psi	°C	D.648	254	200
264 psi	°C	D.648	245	75

Çoğu cam elyafı ile takviye edilmiş poliamidlerde kısa cam elyaf kullanılmasına rağmen, son zamanlarda uzun tiplere de ilgi yeniden ortaya çıkmıştır. ICI tarafından piyasaya sürülen Verton malzemelerinin, kısa cam elyaflı bileşiklerden daha iyi darbe direncine ve daha yüksek rijitliğe sahşp olduğu, ek olarak düşük sıcaklıklarda daha iyi darbe direnci koruma ve daha yüksek sıcaklıklarda daha iyi rijitlik koruma özelliklerine sahip olduğu beyan edilmektedir. Uzun ve kısa elyaf malzemelerin bazı özelliklerinin karşılaştırması Tablo 2.11'da verilmiştir.

Tablo 2.11: Kısa ve uzun elyafla takviyelendirilmiş naylon 66 nın kıyaslanması (%50 elyaf takviyesi).

Özellik	ISO testi	Koşul	Birim	Naylon 66 + %50 kısa elyaf	Naylon 66 + %50 uzun elyaf
Çekme mukavemeti	R527	D	MPa	200	230
		C	MPa	155	165
Uzama	R527	D	%	3	4
		C	%	6	6
Eğme modülü ('MPa)	178	D	GPa	12	15.8
		C	GPa	9.6	11.2
Izod darbe mukavemeti	180	D	kJ/m^2	11	27
		C	kJ/m^2	13	37
Eğilme sıcaklığı (1.8 MPa)	75	D	°C	250	261
Erime sıcaklığı	1218	D	°C	263	263

D= Kalıplanmış, kuru; C= ISO 1110 a göre koşullandırılmış, hızlandırılmış metot: 70 °C/ 62% bağıl nem.

Cam boncuk dolgulu naylonlar da 1960'ların sonlarında piyasaya sunulmuştur. % 40 oranında cam küreler ile doldurulmuş türler, dolgusuz naylonlarınkinden sekiz kat daha yüksek basınç dayanımına sahiptir, ayrıca ısıl eğilme sıcaklığı, çekme dayanımı ve modülünde önemli bir iyileşme göstermiştir. Cam elyaf ile karşılaştırıldığında dolgulu türler, düşük erime viskozitesi, homojen ve öngörülebilir büzülme ve minimum çarpıklık özellikleri ile kolayca proses edilebilir. Ayrıca mekanik özelliklerinde daha izotropiktirler (yön bağımsız).

Hem cam elyaf hem de cam boncuk dolgu maddeleri kendiliğinden sönme özelliğini iyileştirme eğilimindedirler [1].

2.2.4 Cam Dolgulu Naylon 6 ve Naylon 66 nın Karşılaştırılması

Cam elyaf dolguların varlığı, bir dereceye kadar naylon 6 ve naylon 66 arasındaki farkları maskeleyebilir. Örneğin, enjeksiyon kalıplamada dolgusuz naylon 66'nın bir avantajı; yüksek Tm'nin, yüksek bir katılaşma sıcaklığına ve daha kısa döngü sürelerine yol açmasıdır. Bununla birlikte cam dolgulu türlerde, daha hızlı soğutma ve kristalleşme, karşılık gelen naylon 6

bileşikleri ile elde edilenden daha zayıf bir yüzey kalitesine yol açabilir. Aynı zamanda, naylon 6 ile vidalarda sürtünme aşınmasının daha fazla olduğu düşünülmektedir.

Cam elyafı içeriği arttıkça su emilimi, naylon 66 ve naylon 6 da yaklaşık olarak aynı oranda azalır ve naylon 6, naylon 66'dan doğal olarak daha yüksek bir su emilimine sahip olduğundan, cam dolgulu türleri de benzer cam elyaf katkısında daha yüksek su emilimi seviyelerine sahiptir.

Yeni enjekte edilmiş bileşimlerin mekanik özellikleri iki naylon için benzerdir, ancak şartlandırmadan sonra, mevcut nemin plastikleştirici etkisinden dolayı farklılıklar büyük ölçüde ortaya çıkar. Böylece akma sınırındaki çekme ve eğilme gerilmesi, çekme mukavemeti ve elastikiyet modülü için, naylon 66 biraz daha yüksek rakamlar verir. Akma sınırındaki uzama ve kopma uzaması naylon 6 da daha büyüktür. Izod darbe mukavemetleri benzerdir, naylon 6 marjinal olarak daha yüksek değerler verir.

Yukarıdaki yorumlar, aynı miktarda cam elyaf içeriğine sahip iki bileşim arasındaki karşılaştırmalara atıfta bulunmaktadır. Bununla birlikte, cam içeriği % x olan bir naylon 66 bileşimi ve (x + 5) % cam içeriği olan bir naylon 6 bileşiği arasında karşılaştırma yapılırsa, mekanik özelliklerdeki farklılıklar çok küçük hale gelir. Aynı zamanda, naylon 6 malzeme biraz daha kolay proses edilebilme özelliklerine ve yüzey kalitesine sahip olacaktır.

Naylon 66 daha yüksek Tm'ye sahipken, naylon 66'ya kıyasla bakırla stabilize edilmiş tipik bir naylon 6, uzun dönem ısı direnci, darbe dayanımı ve eğilme dayanımı gibi özelliklerde biraz daha üstündür. Bununla birlikte, naylon 66 yüksek sıcaklıklarda kimyasallara daha dayanıklıdır [1] .

2.2.5 Naylon 6 Kompozitlerinin Kullanım Alanları

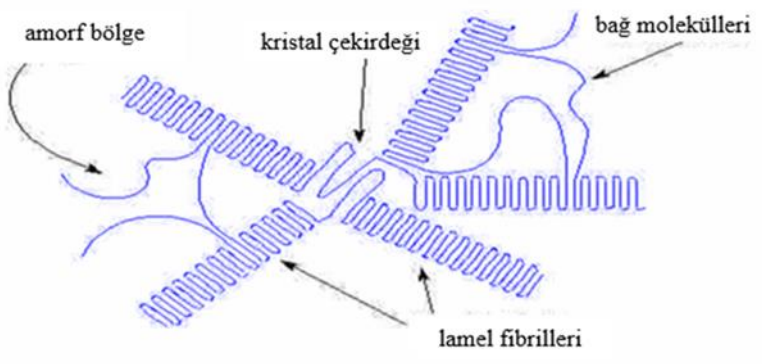
Son yıllarda, termoplastikler ve termoplastik matris kompozitlerinin mekanik davranışları ilgi çekmeye başlamıştır. Bu ilginin bir nedeni; termoplastiklerin ve kompozitlerinin, gösterge paneli, radyatör fanları ve elektronik modüller gibi bir çok otomotiv parçasında artan bir uygulama alanı bulmasıdır. Bu uygulamaların bir çoğu, belirli bir aralığın üzerindeki sıcaklık ve deformasyon hızında iyi performans gerektirir. Bu nedenle, sıcaklık ve yanı sıra gerinim hızının mühendislik termoplastikleri ve kompozitlerinin mekanik davranışları üzerindeki etkilerini bilmek önemli hale gelmiştir.

Polyamid-6 (naylon-6), mukavemet, modül ve kimyasal dayanım dengesi ile tanınan yarı kristalin bir mühendislik termoplastiğidir.

Hem poliamid-6 hem de kısa E sınıfı cam elyaf takviyeli poliamid-6 kompoziti, ağırlık azaltmaya ek olarak sürünme direnci, rijitlik ve tokluk talep edilen yerlerde otomotivde birçok potansiyel uygulamaya sahiptir. Otomotiv uygulamalarına iki örnek, radyatör fanları ve hava giriş manifoldu verilebilir. E sınıfı elyaflar kompozite rijitlik ve mukavemet verir ve poliamid matrisi de elyafları bir arada tutmanın yanı sıra, kimyasal dayanım ve tokluk sağlar [6].

2.3 POLİMERLERİN KRİSTAL YAPISI VE KRİSTALLENME DAVRANIŞI

Polimerlerin kristalizasyonu, moleküler zincirlerin kısmi dizilimi ile bağlantılı bir olaydır. Bu zincirler istiflenir ve lamel adı verilen düzenli bölgeler oluşturur [7]. Lameller merkezi bir çekirdekten bir bisiklet tekerinin telleri gibi büyürler. Bisiklet tekerinin tellerine benzeyen bu yapı lamel fibrilleri olarak adlandırılır. Fibriller üç boyutlu olarak büyür ve küreye benzer bir yapı oluşturur. Oluşan bu yapı “spherulite” olarak tanımlanır.

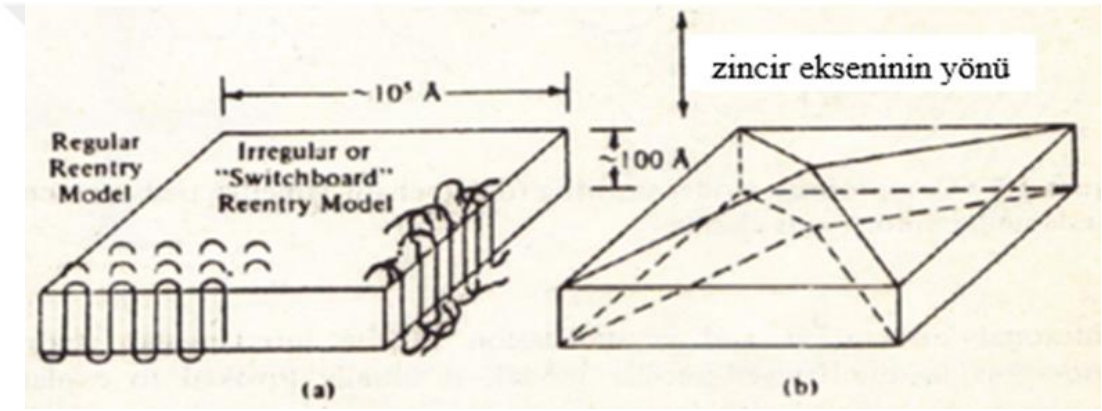


Şekil 2.14: Spherulite yapı.

Polimerler eriyikten soğutma, mekanik gerilme veya çözücünün buharlaştırılması yolu ile kristallendirilebilirler. Kristalizasyon, polimerin görsel, mekanik, termal ve kimyasal özelliklerini etkiler. Kristallenme derecesi, farklı analitik yöntemlerle belirlenebilir ve tipik olarak % 10 ila 80 arasındadır. Çoğu polimer kısmen kristallenir ve genel olarak, amorf ve

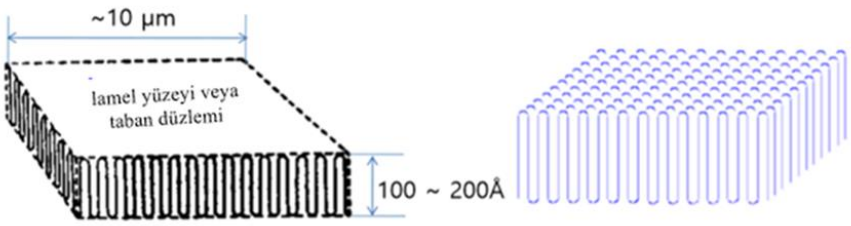
kristalin yapının bir arada olduğu, yarı kristal olarak adlandırılan bir yapıya sahiptir. Yarı kristal polimerlerin özellikleri sadece kristallenme derecesi ile değil aynı zamanda moleküler zincirlerin büyüklüğü ve oryantasyonu ile de tanımlanır.

Tam kristal yapıdaki polimer örnekleri (polimer tek kristali), yalnız laboratuvarlar da uygun koşullarda hazırlanabilir. Polimerlerin kristalliği üzerine ilk gözlemler seyreltik çözeltilerden tek kristallerin büyütülmesi ile gerçekleştirilmiştir. Polimer tek kristalleri düz lamel yapıdadır, piramidal lamel yapıda gözlenmiştir.



Şekil 2.15: Polimer tek kristalleri, a: Düz lamel yapı, b: Piramidal lamel yapı.

Lamel tipi kristallerde, polimer zincirlerinin lamel düzlemine dik doğrultuda yönlendikleri gözlenmiştir. Lamellerin kalınlığı 100 Å-200 Å, polimer moleküllerininki ise 1000 Å civarındadır. Buna göre, polimer zincirlerinin bükülüp katlanarak lamel düzlemine dik olarak yerleştiği yaklaşımından yola çıkan katlanan misel modeli öngörülmüştür.

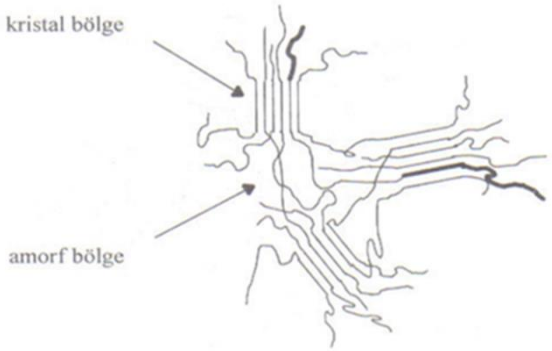


Şekil 2.16: Katlanmış misel modeli.

Ticari polimeler tam kristal yapı oluşturamazlar. Ticari polimerlerin büyük bir kısmı amorf yapıda olup, diğer kısmı da yarı kristal haldedir. Kristalin polimerlerde, kristalin birimlerinin yapı içinde dağıldığı düşünülür.

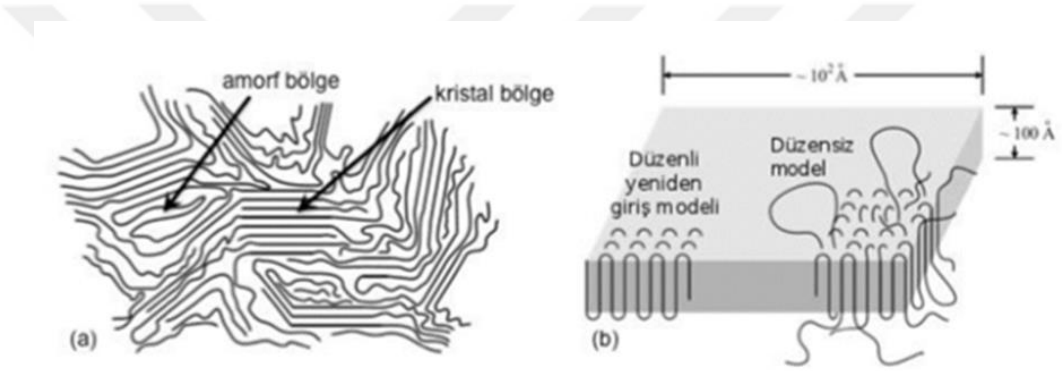
Yarı kristal polimerlerin yapısını açıklayan iki model mevcuttur. Bunlardan ilki saçaklı misel modelidir ve 1930' lu yıllarda geliştirilmiştir.

Bu modele göre, katı polimerde keskin sınırları olmayan kristal ve amorf bölgeler iki faz şeklinde yer alır. Polimer zincirleri birçok kristal ve amorf bölgeden geçer. Saçakların olduğu amorf kısımlarda zincirler iç içe geçmiş durumda ve karmaşık bir yapıdadır. Bu bölgeler amorf olup, polimere dışarıdan bir kuvvet uygulandığında ilk önce bu bölgeler uzama gösterir.



Şekil 2.17: Saçaklı misel modeli (koyu gösterilen polimer zincirinde olduğu gibi, polimer zinciri, kristal ve amorf bölgelere katkıda bulunabilir).

Yarı kristal polimerlerin yapısı ile ilgili ikinci model, 1957 yılında Keller tarafından önerilen katlanmış zincir modelidir. Kristalitesi düşük polimerlerin özelliklerini yorumlamada, saçaklı misel modeli daha iyidir. Katlanmış zincir modeli ise, polimer tek kristallerinin ve yüksek kristalitedeki polimerlerin davranışını açıklamada iyi sonuçlar vermektedir. Kristal bölge katlanmış zincirlerin içinde bulunduğu, 100 angstrom (Å) civarında kalınlığı olan bir lamel içinde yer alır. Amorf bölgeler lameller arasında bulunur. Lamelin boyutları polimer cinsine ve kristallenme koşullarına göre değişir. Yapı içinde kristal bölgeleri oluşturan lameller birbirine amorf bölgelerdeki bağ molekülleri ile bağlanmaktadır.



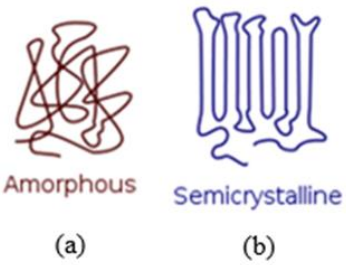
Şekil 2.18: (a) Saçaklı misel modeli, (b) Katlanmış zincir modeli.

Polimerlerde, arzu edilen özelliklerde ürün elde edebilmek için kristal yapı ve kristallenme mekanizmasının bilinmesi gereklidir çünkü bunlar son ürünün fiziksel özelliklerini etkileyen parametrelerdir. Kristalizasyon prosesi boyunca ortaya çıkan ısı ve entalpi değişimleri, kristalizasyon mekanizmasının belirlenmesi ve kristalizasyon kinetiği hesaplamaları için DSC ile çalışmaya imkan sunmaktadır.

Moleküler yapı, molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı, proses şartları, kullanılan çekirdeklenme ajanları gibi bir çok faktör polimerlerin kristallenme mekanizmasını etkilemektedir (8).

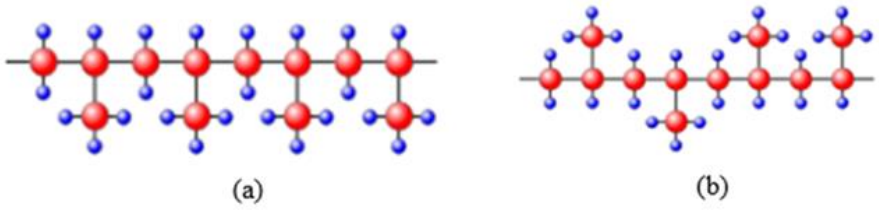
2.3.1 Eriyikten Kristallenme

Polimerler, eriyik halde, düzensiz, dolaşık yumaklar oluşturan uzun moleküler zincirlerden ibarettir. Bazı polimerler donduğunda bu düzensiz yapıyı korur ve kolayca amorf katılara dönüşür. Diğer bazı polimerlerde de, zincirler donma sırasında yeniden düzenlenir ve tipik olarak 1 mikrometre büyüklüğünde kısmen sıralanmış bölgeler oluşturur [9]. Polimer zincirlerinin paralel olarak hizalanması, enerjisel olarak elverişli olmasına rağmen, bu tür hizalanma ortamdaki karışık yapı tarafından engellenir. Bu nedenle, düzenlenmiş bölgelerde polimer zincirleri hem hizalanmış hem de katlanmıştır. Bu yüzden bu bölgeler ne amorf ne kristalindir ve yarı kristalin olarak sınıflandırılırlar.



Şekil 2.19: (a) Amorf yapı, (b) Yarı kristalin yapı.

Polimerlerin kristalize edilip edilemeyeceği moleküler yapılarına bağlıdır. Düzenli aralıklı yan gruplara sahip düz zincirlerin bulunması kristallenmeyi kolaylaştırır. Örneğin, kristallenme izotaktik polipropilen formunda, ataktik polipropilen formundan çok daha kolaydır. Ataktik polimerler, polivinilde olduğu gibi, yan gruplar çok küçük olduğunda kristallenirler ve kauçuk veya silikonlar gibi büyük sübstitüentler durumunda kristallenmezler [10].



Şekil 2.20: (a) İzotaktik poliproplilenin yapısı, (b) Ataktik polipropilenin yapısı.

Erimiş haldeki polimerler hızla soğutulduğunda kristallenmeye zaman kalmaz ve çoğu polimer amorf yapıda katılaşır. Erimiş polimerlerden uygun soğutma hızıyla hazırlanan filmler ile yapılan çalışmalarda kristal bölgelerin çoğu kez spherulite denilen yapıda olduğu anlaşılmıştır. Kristalizasyon bir noktadan başlar ve lameller her açıda ilerleyerek spherulite oluştururlar. Soğutma yavaş yapılırsa birkaç büyük spherulitin bulunduğu, kaba bir morfolojik yapı elde edilir. Süratli soğutma işlemi, çok sayıda küçük spherulitlerin bulunduğu ince bir morfolojik yapının oluşmasına yol açar. Kaba morfolojide sert, kırılgan ve geçirgenliği az olan bir madde elde edilir.

Kristallenme iki kademede gerçekleşir. Bunlar çekirdeklenme (ilk kristal çekirdeklerinin oluşması) ve kristal büyümesidir.

Çekirdeklenme, ısı deviniminin bir sonucu olarak bazı zincirlerin veya bunların bölümlerinin paralel olarak oluştuğu küçük, nanometre boyutundaki alanlarla başlar. Bu çekirdekler, termal hareket moleküler düzeni tahrip ederse ayrışabilir veya tane büyüklüğü belirli bir kritik değeri aşarsa daha da büyüyebilir [10, 11].

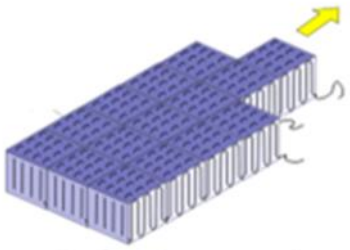
Termal mekanizmanın yanı sıra çekirdeklenme, polimerdeki yabancı maddeler, boyalar, plastikleştiriciler, dolgu maddeleri ve diğer katkı maddelerinden kuvvetli bir şekilde etkilenir. Buna ayrıca heterojen çekirdeklenme denir. Bu etki tam olarak anlaşılmamıştır ve düzensizdir, böylece aynı katkı maddesi bir polimerde çekirdeklenmeyi arttırırken, bir diğer polimerde aynı etkiyi göstermeyebilir. İyi çekirdekleştirici ajanların çoğu, polimer katılaşma sıcaklığında kristalleşen organik asitlerin metal tuzlarıdır [11].

Kristallenme prosesinde ikinci adım olan “kristal büyümesi”,katlanmış polimer zincir parçalarının ilavesiyle elde edilir ve sadece erime sıcaklığının altında, camsı geçiş sıcaklığının üzerinde gerçekleşir.

Yüksek sıcaklıklar moleküler düzeni tahrip eder ve camsı geçiş sıcaklığının altında, moleküler zincirlerin hareketi donar [12]. Bununla birlikte, ikincil kristallenme, aylar ve yıllar boyunca, Tg' nin altında bile ilerleyebilir. Bu proses, polimerlerin mekanik özelliklerini etkiler ve hizalanmış polimer zincirlerinin daha sıkı paketlenmesi nedeniyle hacimlerini azaltır [10].

Zincirler, van der Waals kuvvetlerinin çeşitli tipleri ile etkileşime girer. Etkileşim gücü, paralel zincir bölümleri arasındaki mesafeye bağlıdır ve polimerin mekanik ve termal özelliklerini belirler [13].

Kristal bölgelerin büyümesi tercihen en büyük sıcaklık gradyanı yönünde gerçekleşir ve lamellerin tepesinde ve altında, bu yüzeylerdeki amorf katlanmış parçalar tarafından güdümlenir. Güçlü bir gradyan durumunda, büyüme tek yönlü, dallantılı bir karaktere sahiptir. Bununla birlikte, eğer sıcaklık dağılımı izotropik ve statik ise, lameller radyal olarak büyür ve spherulit adı verilen daha büyük yarı küresel agregalar oluşturur. Spherulitler, yaklaşık 1 ila 100 mikrometre [9] arasında bir boyuta sahiptir ve çok çeşitli renkli desenler oluşturur. [7, 10, 11].



Şekil 2.21: Eriyikten kristallendirmede lamellerin oluşumu (ok, sıcaklık gradyanı yönünü göstermektedir).

2.4 KRİSTALİZASYON KİNETİĞİ

Polimerlerde, istenilen özelliklerde ürün elde edilebilmesi için, kristal yapının ve kristallenme mekanizmasının bilinmesi gereklidir. Bu amaçla DSC ile gerçekleştirilmiş bir çok çalışma mevcuttur. Kristalizasyon prosesi boyunca meydana gelen ısı ve entalpi değişimi, DSC ile çalışılmasına olanak sağlar. DSC ile elde edilen kristallenme hız verileri ve bu konuda geliştirilmiş olan kinetik modellerden faydalanılarak kristallenme boyunca yapıda meydana gelen geometrik değişimin kinetiği hesaplanabilir.

Polimer kristalizasyon sürecinde, kristaller izotermal şartlarda büyümezler. Polimerlerin nonizotermal yani sabit hızda soğutulmaları durumunda, kinetik hesaplamalar için kullanılan en yaygın denklem, Avrami denkleminden türetilmiş olan Ozawa denklemidir. Ozawa denklemi, sabit hızda soğutulan (nonizotermal şartlarda) bir polimerin, küçük izotermal soğutma adımlarından oluştuğu varsayılarak türetilmiştir [8].

Ozawa denklemi:

$$X_c = 1 - exp\left[\frac{-K(T)}{\varphi^m}\right] \tag{2.1}$$

X_c : Belirli sıcaklıktaki bağıl kristallenme derecesi

φ : Sabit soğutma hızı

m : Ozawa sabiti

K(T) : Kristalizasyon hız sabiti

Denklem (2.1) aşağıdaki gibi düzenlenirse,

$$1 - X_c = exp\left[\frac{-K(T)}{\varphi^m}\right] \tag{2.2}$$

$$-\ln(1 - X_c) = \frac{K(T)}{\varphi^m} \tag{2.3}$$

$$\ln[-\ln(1 - X_c)] = \ln K(T) - m \ln \varphi \tag{2.4}$$

Ozawa denkleminden yukarıdaki çift logaritmik doğru denklemi (denklem 2.4) elde edilebilir.

X ekseni lnφ ve y ekseni ln [-ln (1-Xc)] olacak şekilde bir grafik çizilirse, Ozawa sabiti (m) ve kristalizasyon hız sabiti K(T) hesaplanabilir.

Non-izotermal kristallenme prosesini tanımlamak için kullanılan bir diğer denklem Liu ve arkadaşları tarafından ortaya konmuştur. Sıcaklik ve zamanın belirli bir değerinde, belirli bir bağıl kristallenme derecesi için Avrami ve Ozawa denklemlerinin sağ taraflarının eşit olacağı kabul edilerek, Avrami ve Ozawa denklemleri birleştirmek suretiyle, Liu-Mo eşitliği olarak bilinen denklem, türetilmiştir (8).

$$\ln[-\ln(1-X_c)] = \ln K(T) - m\ln\varphi \qquad [Ozawa\ Denklemi(2.4)]$$

Avrami modeli genellikle, zamanla gelişen bağıl kristallenmeyi dikkate alarak, bir polimerin izotermal kristalizasyon kinetiğini analiz etmek için kullanılır. Bu nedenle, nonizotermal proseslerde sıcalık adım adım değiştiğinden, Avrami kinetik parametrelerinin, izotermal kristallenmedeki ile aynı fiziksel anlama sahip olmadığı göz önünde bulundurulmalıdır. Hem çekirdeklenme hem de kristal büyüme süreçleri, nonizotermal kristallenmede sıcaklığa bağlıdır. Bununla birlikte, Avrami modeli nonizotermal kristalizasyon işlemlerinin kinetiği hakkında faydalı bilgiler sağlayabilmektedir.

$$\ln[-\ln(1-X_c)] = \ln k + n\times\ln t \qquad [Avrami\ denklemi(2.5)]$$

Denklem (2.4) ve (2.5)' in sağ tarafları eşitlenirse,

$$\ln K(T) - m\times\ln\varphi = \ln k + n\times\ln t \qquad (2.6)$$

$$-m\times\ln\varphi = \ln k - \ln K(T) + n\times\ln t \qquad (2.7)$$

$$-m\times\ln\varphi = \ln\left[\frac{k}{K(T)}\right] + n\times\ln t \qquad (2.8)$$

$$\ln\varphi = -\frac{1}{m}\times\ln\left[\frac{k}{K(T)}\right] - \frac{n}{m}\times\ln t \qquad (2.9)$$

Denklem (2.10)' da gösterilen Liu-Mo eşitliği elde edilir:

$$\ln\varphi = \ln \mathrm{F(T)} - a\times\ln t \qquad [Liu-Mo\ (2.10)]$$

F(T) : Sistemin belirli bağıl kristallenme derecesine ulaşması için birim kristallenme zamanında gerekli soğutma hızı

a : Avrami sabitinin (n), Ozawa sabitine (m) oranı (a=n/m)

$$F(T) = \left[\frac{K(T)}{k}\right]^{\frac{1}{m}} \quad (2.11)$$

Liu-Mo denkleminden (2.10) faydalanarak, , ln t ile ln φ arasında çizilen grafikten kinetik sabitler hesaplanabilir (8).

Kristallenme prosesinde önemli bir diğer parametre de, moleküllerin eriyik halden büyüyen kristal yüzeyine taşınması için gerekli olan aktivasyon enerjisidir. Kristalizasyon aktivasyon enerjisi, nükleasyon ve kristal büyüme proseslerinin aktivasyon enerjilerinin toplamıdır. Nonizotermal şartlardaki kristalizasyon aktivasyon enerjileri, Kissenger denklemi ile hesaplanabilir. Nonizotermal kristalizasyon ekzotermlerinden elde edilen kristallenme pik sıcaklığı ve soğutma hızı arasındaki sonlu ilişkiye dayanan Kissenger denklemi aşağıdaki gibidir.

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{\varphi}{T_C{}^2}\right)\right]}{d\left[\frac{1}{T_C}\right]} = -\frac{E_a}{R} \quad (2.12)$$

E_a : Kristalizasyon aktivasyon enerjisi

R : Gaz sabiti (8,314 cal/molK)

Φ : Soğutma hızı

T_c : Kristallenme pik sıcaklığı

Denklem 2.12 lineerleştirilirse, aşağıdaki ifade elde edilir. 1/ T_c ile ln (φ/ $T_c{}^2$) arasında çizilen grafikten, kristalizasyon aktivasyon enerjisi (Ea) hesaplanabilir.

$$ln\left(\frac{\varphi}{T_c{}^2}\right) = -\frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T_c} \quad [Kissenger\ denklemi\ (2.13)]$$

2.5 PA6 KOMPOZİTLERİ İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Kaynaklarda, farklı tipte dolgu ve katkı malzemeleri ihtiva eden PA6 kompozit ve nanokompozitler ile ilgili bir çok çalışma mevcuttur. Elyaf katkısı olarak karbon elyaf ve cam elyaf sıklıkla kullanılmıştır ve genellikle tek tip ve fiziksel özellikteki (uzun, kısa, kırpık, sürekli/devamlı) elyafın kompozit içerisinde farklı oranlarda kullanımı ile hazırlanan numuneler ile çalışılmıştır. Çalışmalarda kullanılan elyaf takviyesinin, kompozitin mekanik, termomekanik, termal, morfolojik özelliklerine etkisi ortaya koyulmuştur [14-20].

Liang ve diğ. [21] yaptıkları çalışmada ekstrüzyon sırasında devamlı karbon elyafı ile takviyelendirilmek suretiyle hazırlanan PA6 kompozit numunelerinin meknik, termal özelliklerini ve kristallenme davranışlarını incelemişlerdir. Karbon elyaf katkısı ile numunelerin çekme modülü ve mukavemetlerinin artarken, kopmadaki uzama değerlerinin düştüğünü tespit etmişlerdir. Non izotermal kristallenme analiz sonuçlarına göre, karbon elyafının, PA6 matrisi içerisinde nükleasyon ajanı olarak etki ettiği belirlenmiştir. Soğutma hızının arttırılması, kristallenme başlangıç sıcaklığı, kristallenme pik sıcaklığı, kristallenme yarı zamanı ve kristallenme entalpisi değerlerinde düşmeye neden olmuştur. Aynı soğutma hızı için, karbon elyaf takviyesinin kristallenme sıcaklığını bir dereceye kadar arttırdığı görülmüştür. Soğutma hızı arttıkça, tüm karbon elyaf katkılı PA6 kompozit numunelerinde (kütle oranı 10, 15, 20) kristallenme yarı zamanı keskin bir şekilde düşmüştür. Aynı soğutma hızında karbon elyaf katkılı PA6 kompozitlerinin kristallenme yarı zamanı, katkısız PA6' ya göre net bir şekilde uzundur. Kristallenme sıcaklığını arttırıcı etkisine ragmen, çok fazla karbon elyafının birbiriyle çarpışması ve birbirine geçmesinin PA6 zincirlerinin hareketini ve düzenini yavaşlatacağı veya bloklayacağı için kristalleşme hızlarının düşmesine neden olacağı sonucuna varılmıştır. Bloklama etkisi daha yavaş soğutma hızlarında daha ciddi oranlara ulaşmaktadır.

Hinrichsen ve Lux [22] katkısız PA6 ve yüksek oranda (ağırlıkça %81) cam elyaf katkısı içeren PA6 numunelerinin kristallenme davranışlarını incelemişlerdir. Katkısız PA6 'nın Avrami sabiti (n) değeri neredeyse kristallenme sıcaklığından bağımsız olarak 3 civarında seyrederken, kompozit için bu miktar, kristallenme sıcaklığı ile 1.2 den 6 ya kadar artmaktadır. Sonuç, tam olarak, PA66/ cam elyaf sistemi için Avrami sabitinin kristalizasyon sıcaklığıyla etkili artışını (n = 0.5 - 5.0) keşfeden Chabert ve diğ. [23] yaptığı çalışmanın verilerini doğrular. Bu kompozit içindeki cam elyaf yüzdesi ağırlıkça % 70'e ulaşmıştır. Avrami sabitinin kristalleşme sıcaklığına olan güçlü bağımlılığı tam olarak anlaşılmış sayılmaz. Avrami sabitini (n) tam

olarak yorumlamak için çekirdeklenme, morfoloji ve hatta mekanizma hakkında ek bilgi gereklidir.

An ve diğ. [24] karbon elyaf (CF) içeriğinin, uzun karbon elyaf (LCF) takviyeli PA6 termoplastik kompozitinin mekanik ve termal özelliklerine etkisini incelemişlerdir. LCF takviyeli PA6 kompozit numuneleri sürekli ekstrüzyon yöntemiyle çift vidalı bir ekstruderde LCF'lerin içeriği (ağırlıkça%) değiştirilerek üretilmiştir. Kompozit içerisinde karbon elyafların ortalama uzunluğu yaklaşık 13-15 mm'dir. FE-SEM de yapılan incelemede, PA6 matrisi ve karbon lifleri arasındaki arayüzey yapışmasının çok iyi olduğu tespit edilmiştir. PA6 / LCF kompozitlerinin çekme mukavemeti, çekme modülü ve eğilme mukavemeti gibi mekanik özellikleri, CF içeriği arttıkça artmıştır ve kısa karbon elyaf takviyeli PA6 kompozitlerinkinden daha yüksek olduğu görülmüşür. Öte yandan, kopma uzaması LCF içeriği arttıkça azalmıştır. PA6 / LCF kompozitlerinin eğilme dayanımları ve eğilme modülleri,artan LCF muhtevası ile artmıştır.PA6 / LCF kompozitlerinin erime sıcaklığı (Tm) karbon elyaf içeriğinden veya ağırlıkça% miktarından etkilenmezken, PA6 / LCF kompozitlerinin kristallenme pik sıcaklıkları (Tc), takviyelendirilmemiş PA6 dan daha yüksektir (180 °C civarında) çünkü karbon elyafların eklenmesi çekirdeklenme mekanizmasını ve PA6 kristalitlerinin büyümesini etkiler. PA6 / LCF kompozitlerinin camsı geçiş sıcaklığı (Tg) yaklaşık 70 °C dir ve karbon liflerinin içeriğinden veya% ağırlıkça miktarından etkilenmemiştir. Kompozitlerin saklama modülü, artan LCF içeriği ile artmıştır. Polimer matrisine fiberlerin eklenmesi, arayüzde daha fazla stres aktarımı sağlar.

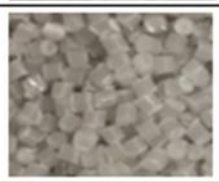
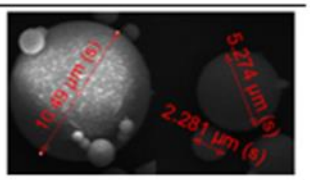
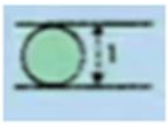
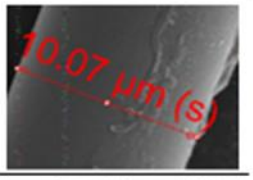
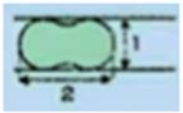
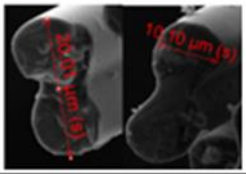
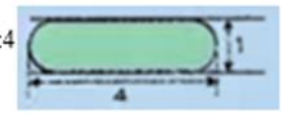
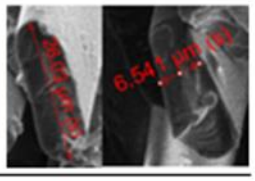
Bu tez çalışmasında ise, kırpık elyaf, cam boncuk, yassı ve koza tipi olmak üzere 4 farklı cam elyaf ile takviyelendirilmiş PA6 kompozitler kullanılmıştır. Tüm PA6 kompozit çeşitlerinde elyaf oranı %30 dur. PA6 kompozitlerinin izotermal ve non-izotermal şartlarda kristallenme davranışları incelenmiş, sonuçlar elyaf çeşitlerine göre ve katkısız PA6 polimeri ile kıyaslanmıştır. Numunelerin kinetik parametreleri, aktivasyon enerjileri hesaplanmış, mikro yapı özellikleri incelenmiş ve birbiri ile kıyaslanmıştır. Farklı tipte elyafların dolayısıyla elyaf geometrisinin kristallenme davranışına etkisi ilk kez bu tez çalışmasında incelenmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 MALZEMELER

Bu tez çalışmasında, EPSAN firmasına ait katkısız PA6 ile farklı geometrideki elyaflarla ve cam boncukla takviyelendirilmiş PA6 kompozitleri kullanılmıştır. Kullanılan malzemeler ile ilgili bazı detaylar Tablo 3.1 de verilmiştir.

Tablo 12 Kullanılan malzemeler ile ilgili bilgiler.

Malzeme Adı	Malzeme Resmi	Elyaf Geometrisi	
Katkısız PA6		-	
Cam bilya takviyeli PA6		-	
Kırpık elyaf takviyeli PA6		Flat ratio = 1:1 	
Koza tipi elyaf takviyeli PA6		Flat ratio = 1:2 	
Yassı tip elyaf takviyeli PA6		Flat ratio = 1:4 	

Tez çalışmasında kullanılan kompozit malzemeler Şekil 3.1' deki, Coperion marka 26 mm vida çapına sahip çift vidalı ekstruderde (L/D: 44) hazırlanmıştır.



Şekil 3.1: Numunelerin hazırlanması için kullanılan çift vidalı ekstruder.

3.2 CİHAZLAR VE YÖNTEMLER

3.2.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

Bu tez çalışmasında katkısız PA6 ile farklı geometride (kırpık elyaf, cam boncuk, yassı ve koza tipi elyaf) ve ağırlıkça %30 oranında dolgu içeren PA6 kompozitlerinin kristallenme davranışları non-izotermal şartlarda Şekil 3.2'deki SII Nanotechnology marka, DSC6200 model DSC ile incelenmiştir. Analizler, ağırlığı 8-10 mg olan örneklerle ve 80 ml/dk akış hızındaki azot akımı altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre.

Analizde kullanılan numunelerin erime sıcaklıkları 220 °C ile 225 °C arasında olduğu için ısıtma adımlarında 250 °C ye kadar çıkılmıştır. Analizlerdeki ilk ısıtma adımları, malzeme üzerindeki termal ve mekanik etkileri sıfırlamak amacıyla uygulanmıştır.

Nonizotermal şartlar altında yapılan analizde, numuneler ilk önce 10 °C/dk ile 250 °C ye ısıtılıp, bu sıcaklıkta 2 dakika bekletilmiştir. İkinci adımda, hafızası silinmiş malzeme, kontrollü şartlarda 250 °C den 0°C ye farklı hızlarda (sırasıyla 2, 5, 10, 15, 20 °C/dk) soğutularak kristallendirilmiştir. Kontrollü şartlarda oluşturulmuş olan kristallerin erime davranışlarını karşılaştırabilmek amacıyla numuneler tekrar 250 °C ye 10 °C/dk hızla ısıtılmıştır.

DSC analizinin çıktılarından biri, ısı akışının zamana göre çizilmiş olan eğrisidir. Analiz sonucunda elde edilen iki adet erime piki ve bir adet kristallenme pikinden faydalanarak birinci erime sıcaklığı (Tm1), ikinci erime sıcaklığı (Tm2), kristallenme başlangıç sıcaklığı (Tc0) ve kristallenme pik sıcaklığı (Tc) belirlenmiştir. Birinci erime entalpisi (ΔHm1), ikinci erime entalpisi (ΔHm2) ve kristallenme entalpisi (ΔHc) hesaplanmıştır. Kinetik hesaplamalarda ise malzemenin ikinci erime kademesinde elde edilen verilerden faydalanılmıştır.

3.2.2 Taramalı Elektron Mikroskobu

Bu tez çalışmasında kullanılan PA6 ve katkılı PA6 kompozit numuneleri, Şekil 3.3 deki FEI marka, Quanta FEG 450 model, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobunda (field emission scanning electron microscope, FE-SEM) incelenerek, morfolojik özellikler belirlenmiştir. Numuneler iletken metal ile kaplama sonrası mikroskopta incelenerek görüntü çekimleri yapılmıştır.

SEM analizinde kullanmak üzere numune hazırlamak için, malzemeler DSC cihazında 10 °C/dk hız ile 250 °C ye ısıtılıp, bu sıcaklıkta 2 dakika bekletilmiştir. İkinci adımda, 250 °C den 196 °C ye, 40 °C/dk ile soğutulup, malzemenin kendi kendine kristallenmesini sağlamak üzere bu sıcaklıkta yarım saat bekletilmiştir.

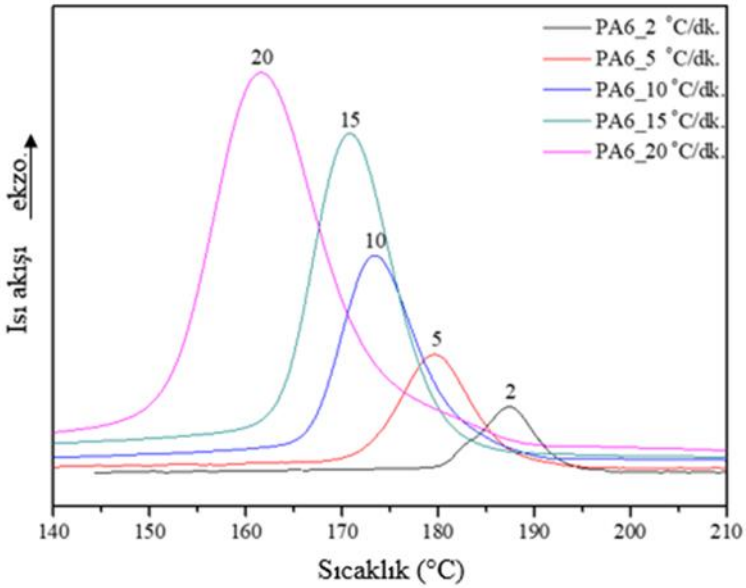


Şekil 3.3: Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).

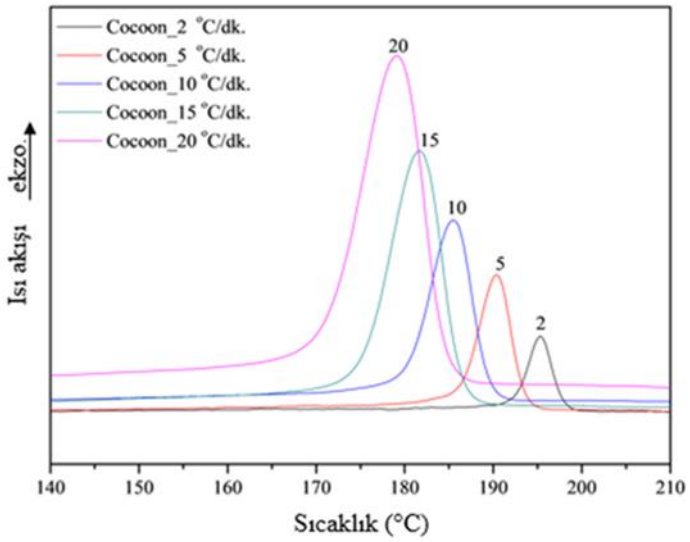
4. BULGULAR

4.1 KRİSTALLENME EKZOTERMLERİ

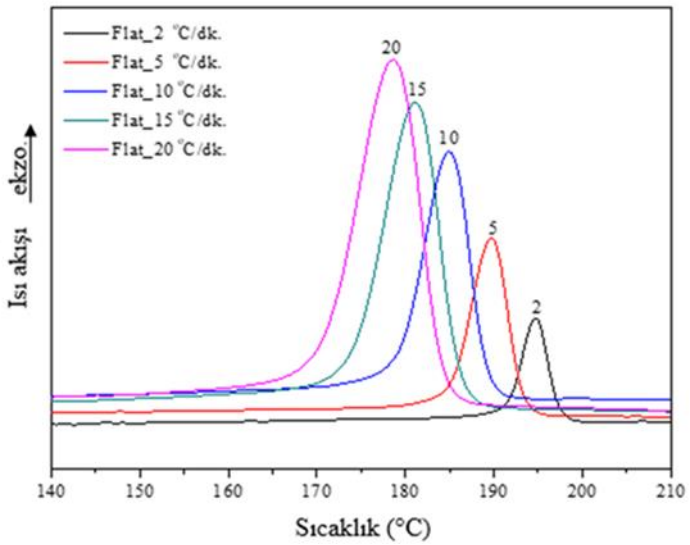
Aynı oranda ancak farklı geometrideki cam dolguların etkisini kıyaslamak amacıyla, DSC cihazında farklı soğutma hızlarında gerçekleştirilen çalışmada, PA6 ve cam dolgulu PA6 kompozitlerinin termogramları, katkısız PA6, koza tipi elyaf (cocoon) katkılı PA6, yassı tip (flat) elyaf katkılı PA6, cam boncuk (glass bead) katkılı PA6 ve kırpık elyaf (glass fiber) katkılı PA6 sırası ile Şekil 4.1 – 4.5 de verilmiştir.



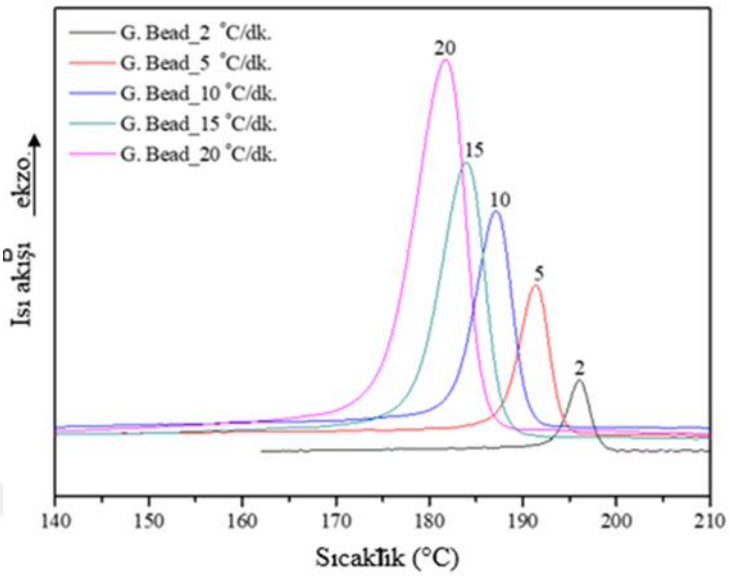
Şekil 4.1: PA6' nın farklı soğutma hızlarındaki kristallenme ekzotermleri.



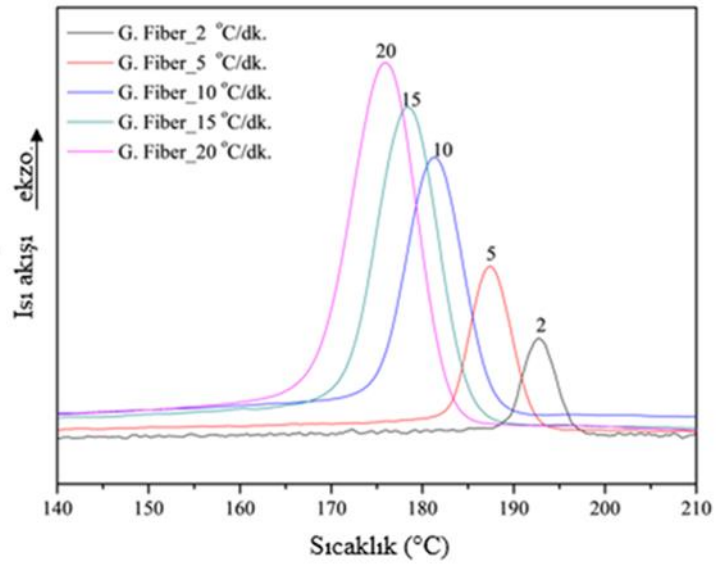
Şekil 4.2: Koza tipi (cocoon) elyaf katkılı PA6' nın farklı soğutma hızlarındaki kristallenme ekzotermleri.



Şekil 4.3: Yassı tip (flat) elyaf katkılı PA6' nın farklı soğutma hızlarındaki kristallenme ekzotermleri.



Şekil 4.4: Cam boncuk (glass bead) katkılı PA6' nın farklı soğutma hızlarındaki kristallenme ekzotermleri.



Şekil 4.5: Kırpık elyaf (glass fiber) katkılı PA6' nın farklı soğutma hızlarındaki kristallenme ekzotermleri.

Soğutma hızı arttıkça, zincirlerin düzenli yapıya geçmesi zorlaşmakta ve bunun sonucu olarak her numune çeşidi için kristallenme pik sıcaklığının (T_c) düştüğü, kristalizasyon pikinin genişlediği görülmektedir. Aynı soğutma hızı için, cam dolguların kristallenme pik sıcaklığını (T_c) yükselttiği tespit edilmiştir. Bu sonuç, cam dolguların PA6 kristalizasyonunu hızlandırdığını ortaya koymaktadır. En yüksek etki cam boncuk (glass bead) katkılı PA6 da, en düşük etki ise kırpık elyaf (glass fiber) ve yassı tip elyaf katkılı PA6 da görülmektedir.

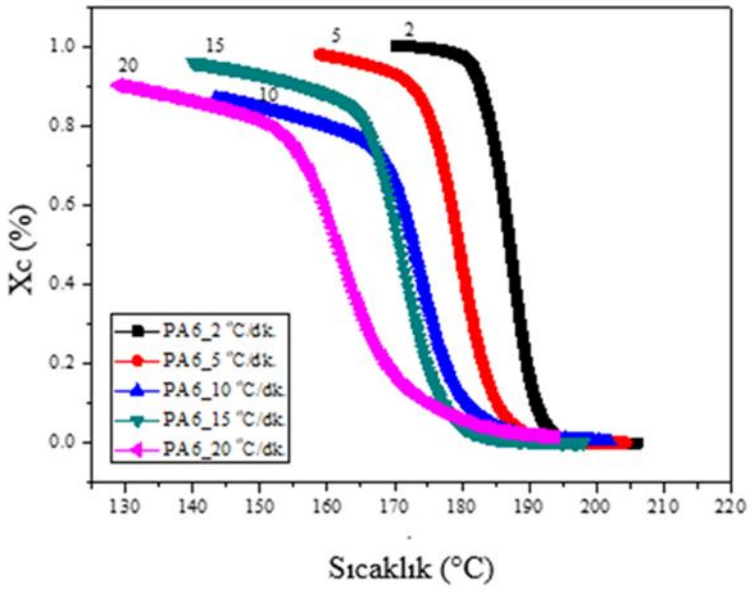
4.2 BAĞIL KRİSTALLENME-SICAKLIK EĞRİLERİ

Bağıl kristallenme, kristallenme sıcaklığının veya zamanının bir fonksiyonu olarak kristalizasyon ekzotermlerinin kısmi integrasyonu ile elde edilebilir. Bağıl kristallenme, kristallenme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi tanımlanabilir:

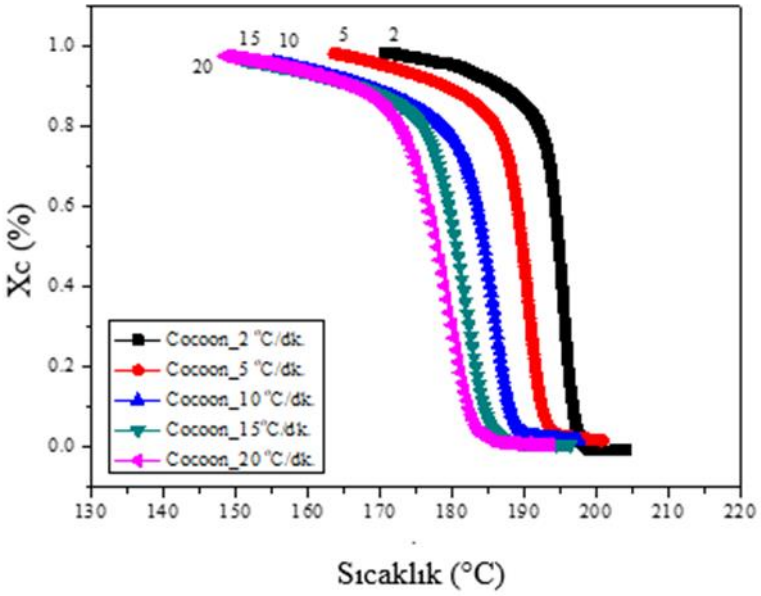
$$X_c = \frac{\int_{T_{c0}}^{T} \frac{dH_c}{dT} dT}{\int_{T_{c0}}^{T_\infty} \frac{dH_c}{dT} dT} \tag{4.1}$$

T_{c0} ve T_∞, sırasıyla kristallenme başlangıç ve bitiş sıcaklıklarıdır.

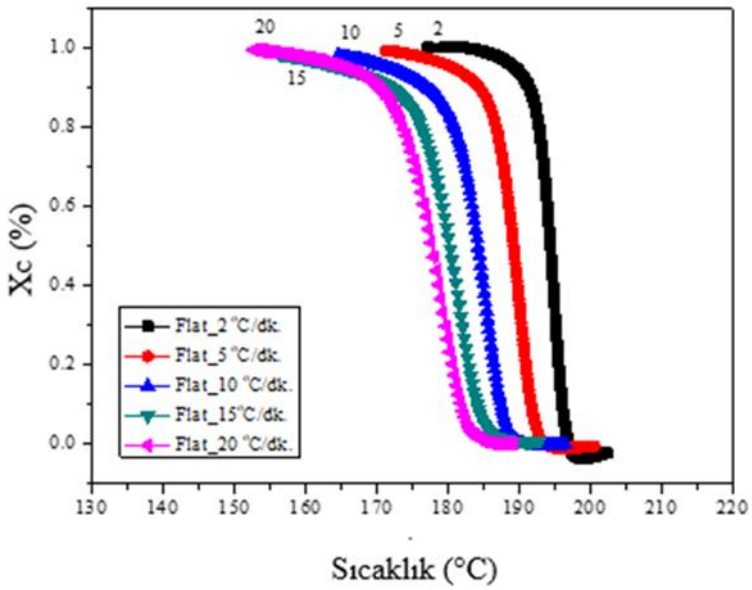
Aşağıda sırasıyla katkısız PA6, koza tipi elyaf (cocoon) katkılı PA6, yassı tip (flat) elyaf katkılı PA6, cam boncuk (glass bead) katkılı PA6 ve kırpık elyaf (glass fiber) katkılı PA6 numunelerinin bağıl kristallenme-sıcaklık eğrileri Şekil 4.6 - 4.10’ da verilmiştir.



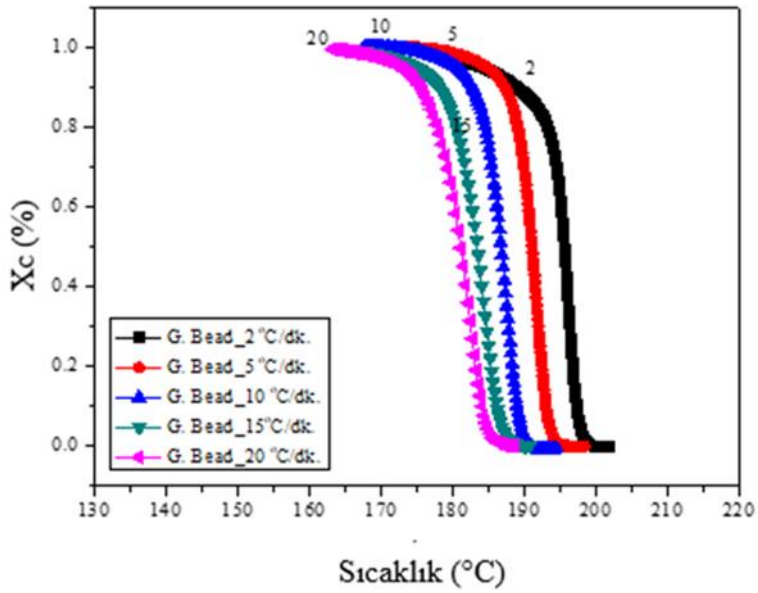
Şekil 4.6: PA6'nın farklı soğutma hızlarındaki bağıl kristallenme-sıcaklık grafiği.



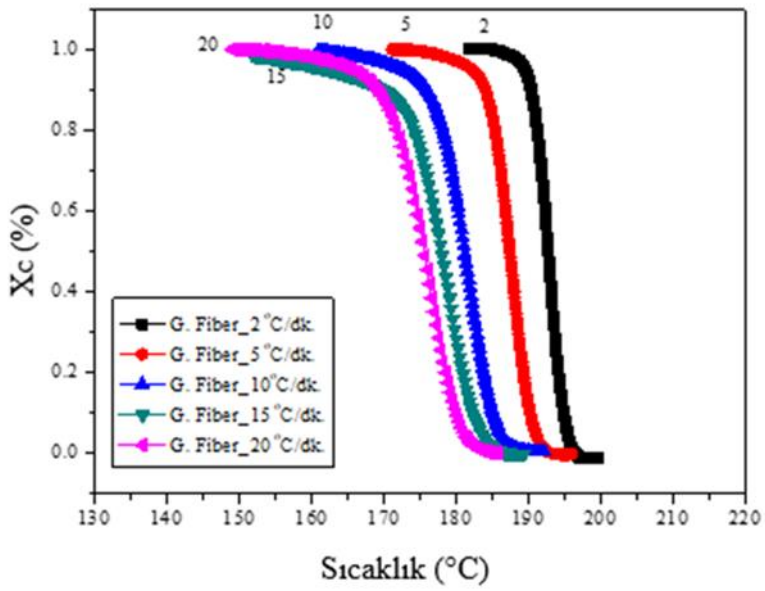
Şekil 4.7: Koza tipi (cocoon) elyaf katkılı PA6' nın farklı soğutma hızlarındaki bağıl kristallenme-sıcaklık grafiği.



Şekil 4.8: Yassı tip (flat) elyaf katkılı PA6' nın farklı soğutma hızlarındaki bağıl kristallenme-sıcaklık grafiği.



Şekil 4.9: Cam boncuk (glass bead) katkılı PA6' nın farklı soğutma hızlarındaki bağıl kristallenme-sıcaklık grafiği.



Şekil 4.10: Kırpık elyaf (glass fiber) katkılı PA6' nın farklı soğutma hızlarındaki bağıl kristallenme-sıcaklık grafiği.

4.3 OZAWA EĞRİLERİ VE OZAWA KİNETİK PARAMETRELERİ

Non-izotermal kristallenme prosesi, kristallenme kinetiği hesaplamaları için Ozawa denklemi uygulanmıştır. Ozawa denklemi, aşağıdaki gibidir:

$$X_c = 1 - exp\left[\frac{-K(T)}{\varphi^m}\right] \tag{2.1}$$

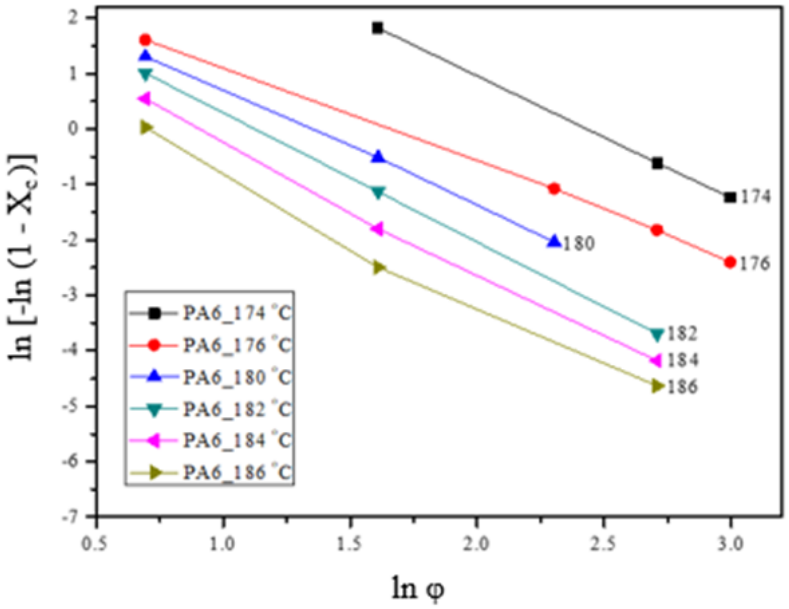
Gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra, Ozawa denkleminden aşağıdaki çift logaritmik doğru denklemi (denklem 2.4) elde edilebilir.

$$\ln[-\ln(1 - X_c)] = \ln K(T) - m \ln \varphi \tag{2.4}$$

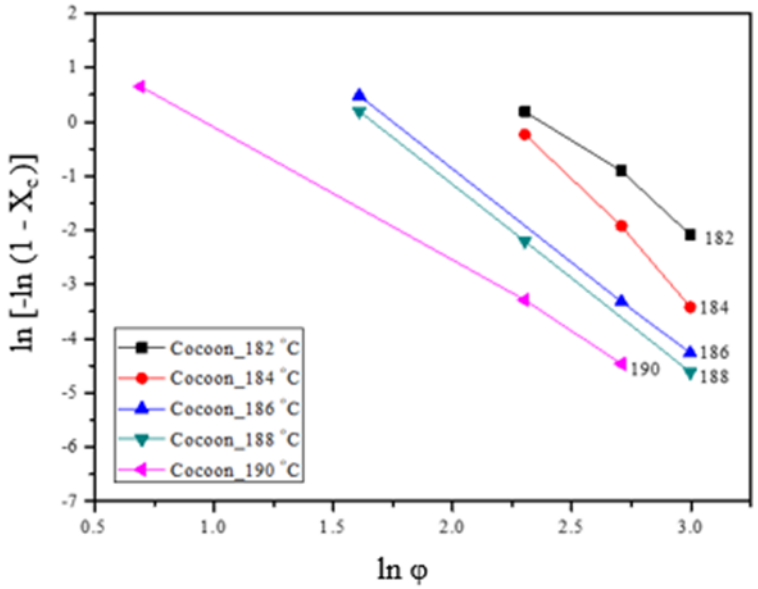
Xc belirli sıcaklıktaki bağıl kristallenme derecesi, K(T) kristalizasyon hız sabiti, φ sabit soğutma hızı ve m Ozawa sabitidir.

X ekseni lnφ ve y ekseni ln [-ln (1-X_c)] olacak şekilde bir grafik çizilirse, grafiğin eğiminden Ozawa sabiti (m), kesim noktasından da kristalizasyon hız sabiti K(T) belirlenebilir.

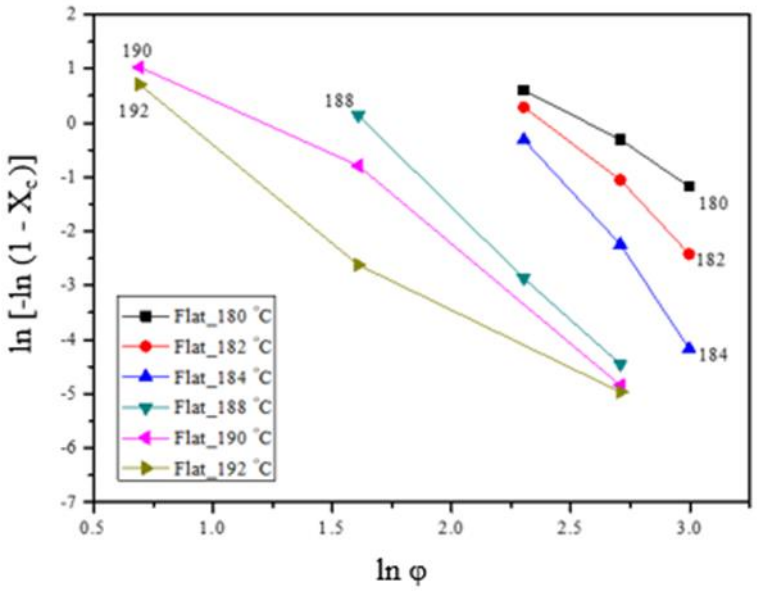
Bu amaçla, her bir numune için Madde 4.1.2 de verilen bağıl kristallenme-sıcaklık eğrilerinden (Şekil 4.6 - 4.10) faydalanarak, belirli sıcaklık değerleri için soğutma hızlarına (φ) kaşılık gelen bağıl kristalenme dereceleri (X_c) belirlenmiştir. Bu değerler kullanılarak oluşturulan Ozawa eğrileri (lnφ – ln [-ln (1- X_c)]) Şekil 4.11- 4.15 de, bu grafiklerin eğimleri ve kesim noktaları kullanılarak belirlenen Ozawa kinetik parametreleri de Tablo 4.1 de verilmiştir.



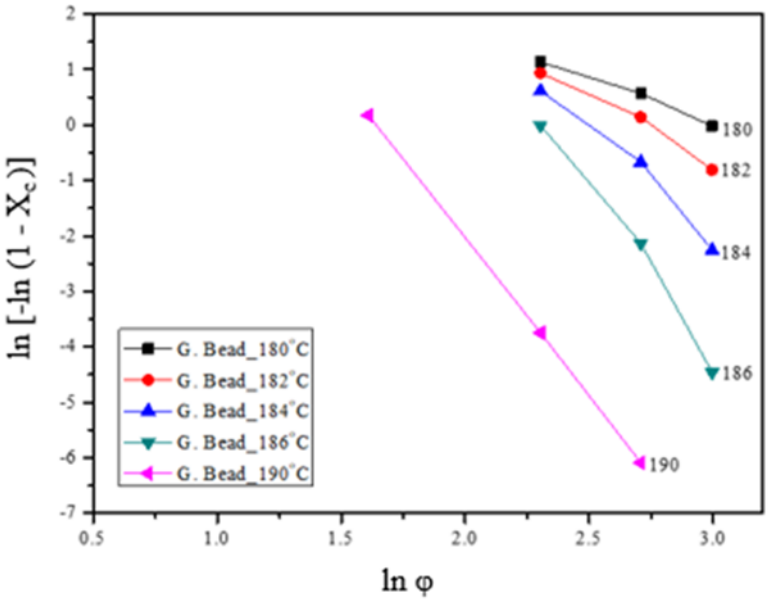
Şekil 4.11: PA6'nın farklı sıcaklıklardaki Ozawa eğrileri.



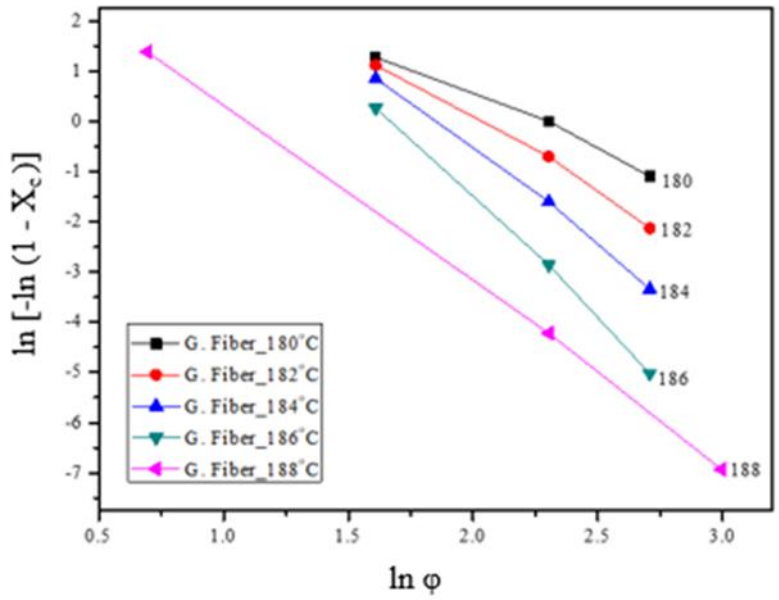
Şekil 4.12: Koza tipi (cocoon) elyaf katkılı PA6' nın farklı sıcaklıklardaki Ozawa eğrileri.



Şekil 4.13: Yassı tip (flat) elyaf katkılı PA6' nın farklı sıcaklıklardaki Ozawa eğrileri.



Şekil 4.14: Cam boncuk (glass bead) katkılı PA6' nın farklı sıcaklıklardaki Ozawa eğrileri.



Şekil 4.15: Kırpık elyaf (glass fiber) katkılı PA6' nın farklı sıcaklıklardaki Ozawa eğrileri.

Tablo 13: Ozawa kinetik parametreleri.

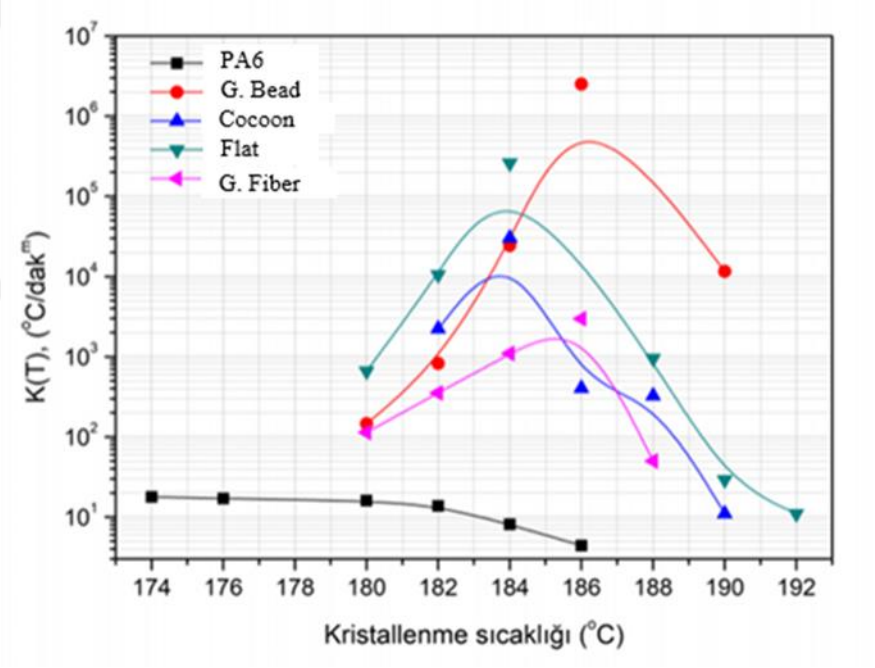
Malzeme Adı	Sıcaklık (°C)	m	K(T) (°C/dk)^m	r^2
Katkısız PA6	174	1.52	17.78	1.000
	176	1.72	16.88	0.999
	180	2.08	16.00	0.999
	182	2.33	13.80	1.000
	184	2.34	8.13	0.998
	186	2.30	4.39	0.990
Koza tipi elyaf (cocoon) takviyeli PA6	182	3.24	2228.09	0.986
	184	4.56	30302.94	0.996
	186	3.43	405.33	1.000
	188	3.47	325.35	1.000
	190	2.51	11.10	0.999
Yassı tip elyaf (flat) takviyeli PA6	180	2.55	661.29	0.993
	182	3.87	10538.60	0.989
	184	5.51	258848.96	0.991
	188	4.19	951.18	0.999
	190	2.94	28.99	0.973
	192	2.79	10.72	0.977
Cam bilya (glass bead) takviyeli PA6	180	1.66	145.62	0.987
	182	2.48	828.07	0.978
	184	4.07	24367.36	0.975
	186	6.35	2513030.62	0.985
	190	5.70	11613.23	1.000
Kırpık elyaf takviyeli PA6	180	2.12	114.57	0.9885
	182	2.92	352.87	0.9935
	184	3.79	1099.49	0.9973
	186	4.78	2981.26	0.998
	188	3.59	49.68	0.9992

Tablo 4.1 de yer alan Ozawa kinetik parametrelerine göre; katkısız PA6' ya ait K(T) değerlerinin, incelenen sıcaklık aralığında (174-186 °C) sıcaklık arttıkça düştüğü görülmektedir.

Cam dolgulu PA6 kompozit numunelerine ait Ozawa parametrelerine göre, her bir numune kendi içinde değerlendirildiğinde, incelenen sıcaklık aralığında, sıcaklık arttıkça K(T) değerinin arttığı, bir pik noktasına ulaştığı ve bu pik noktasından sonra, sıcaklık artışıyla K(T) değerinin düşmeye başladığı gözlenmiştir. Bu durum, Şekil 4.16 da yer alan, sıcaklık-K(T) grafiğinde net

olarak görülmektedir. Sıcaklık-K(T) grafiği, hız sabitleri çok geniş skalada değiştiği için yarı logaritmik grafikle gösterilmiştir.

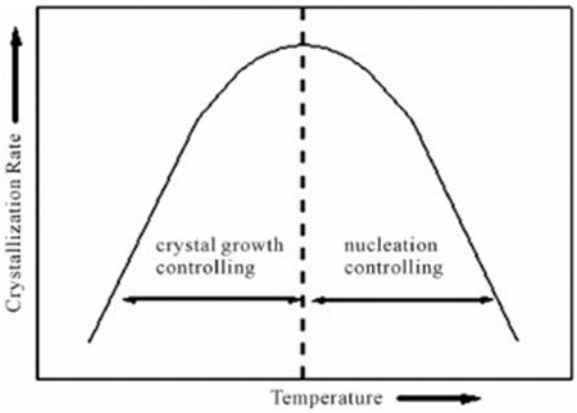
Bu sonuç, kristalizasyon hızının sıcaklıkla değişimini gösteren, Şekil 4.17' de yer alan grafikle uyumludur. Yarı kristalin polimerler için, kristalizasyon mekanizması kristalizasyon hızını kontrol eden ve Şekil 4.17'de belirtilmiş olan iki basamaktan oluşur (nükleasyon ve kristal büyümesi). Nükleasyon hızının yavaş ve kristal büyüme hızının çok olduğu nükleasyon bölgesinde tüm kristalizasyon, nükleasyon prosesi tarafından kontrol edilir ve kristalizasyon hızı sıcaklığın artmasıyla azalır. Kristal büyümesi bölgesinde, kristalizasyon prosesi ağırlıklı olarak ikincil nükleasyon ve zincir difüzyonu tarafından kontrol edilir ve kristalizasyon hızı, kristalizasyon sıcaklığı arttıkça artar



Şekil 4.16: Kristallenme hız sabitinin sıcaklıkla değişimi.

Bu sonuç, kristalizasyon hızının sıcaklıkla değişimini gösteren, Şekil 4.17' de yer alan grafikle uyumludur. Yarı kristalin polimerler için, kristalizasyon mekanizması kristalizasyon hızını kontrol eden ve Şekil 4.17'de belirtilmiş olan iki basamaktan oluşur (nükleasyon ve kristal büyümesi). Nükleasyon hızının yavaş ve kristal büyüme hızının yüksek olduğu nükleasyon bölgesinde tüm kristalizasyon, nükleasyon prosesi tarafından kontrol edilir ve kristalizasyon hızı sıcaklığın artmasıyla azalır. Kristal büyümesi bölgesinde, kristalizasyon prosesi ağırlıklı

olarak ikincil nükleasyon ve zincir difüzyonu tarafından kontrol edilir ve kristalizasyon hızı, kristalizasyon sıcaklığı arttıkça artar [25].



Şekil 4.17: Kristalizasyon hızının sıcaklıkla değişimi.

Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde ise, cam dolgusunun PA6' nın K(T) değerini yükselttiği bir başka deyişle daha yüksek K(T) değerlerine neden olduğu yani kristallenme hızını arttırdığı görülmüştür. İncelenen sıcaklık aralıklarında, cam dolgulu PA6 kompozit numuneleri içerisinde, en yüksek K(T) değeri cam boncuk (glass bead) katkılı PA6 da, en düşük K(T) değeri ise kırpık elyaf (glass fiber) katkılı PA6' da görülmüştür.

4.4 LİU-MO GRAFİKLERİ VE LİU-MO KİNETİK PARAMETRELERİ

Non-izotermal kristallenme prosesini tanımlamak için kullanılan metotlardan birisi de Liu ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Liu ve arkadaşları, belirli bir bağıl kristallenme derecesi için Avrami ve Ozawa denklemlerini birleştiren yeni bir metot önermişlerdir. Bu metot kapsamında, Liu-Mo eşitliği olarak bilinen denklem, belirli bir bağıl kristallenme derecesinde Avrami ve Ozawa denklemlerinin sağ taraflarının da eşit olacağı kabul edilerek türetilmiştir.

$$\ln[-\ln(1-X_c)] = \ln K(T) - m \times \ln \varphi \qquad [Ozawa\ denklemi\ (2.4)]$$

$$\ln[-\ln(1-X_c)] = \ln k + n \times \ln t \qquad [Avrami\ denklemi\ (2.5)]$$

$$\ln K(T) - m \times \ln \varphi = \ln k + n \times \ln t \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.6' da gerekli düzenlemeler yapılırsa, aşağıda yer alan Liu-Mo denklemi elde edilebilir.

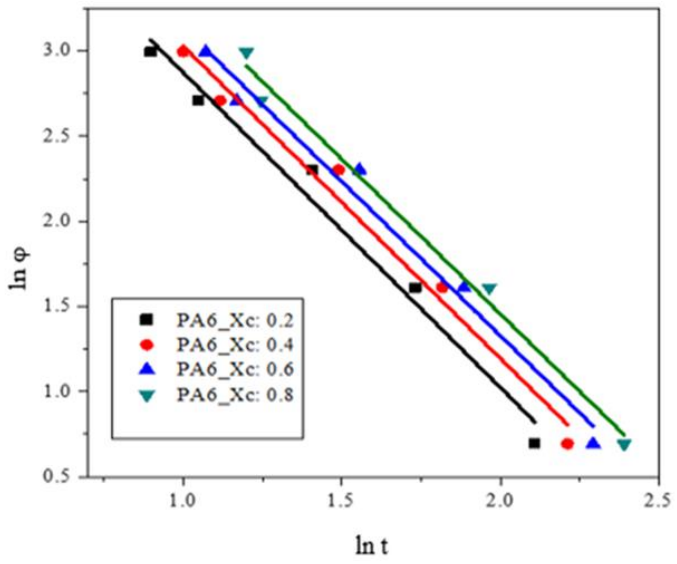
$$\ln \varphi = \mathrm{F(T)} - a \times \ln t \quad (2.10)$$

F(T), sistemin belirli bağıl kristallenme derecesine ulaşması için birim kristallenme zamanında gerekli soğutma hızını ifade eder, "a ise Avrami sabitinin (n), Ozawa sabitine (m) oranıdır ($a = n/m$).).

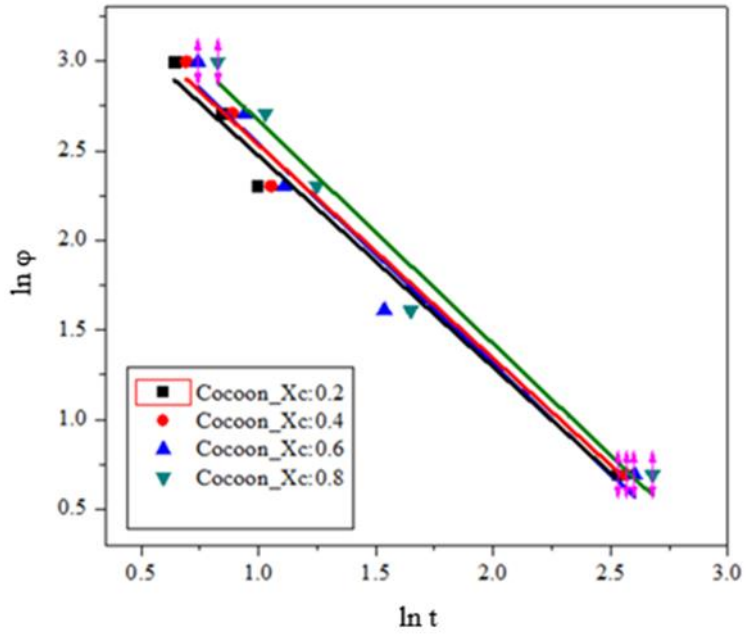
$$\mathrm{F(T)} = \left[\frac{K(T)}{k}\right]^{\frac{1}{m}} \quad (2.11)$$

Non-izotermal kristallenme prosesi için, her bir soğutma hızı (φ) için belirlenmiş olan bağıl kristallenme derecesine (X_c) karşılık gelen t (süre) değerleri tespit edilir. $\ln t$, x eksenini, $\ln \varphi$ de y eksenini oluşturacak şekilde çizilen grafiğin eğimi 'a' değerini, kesim noktası da F(T)değerini verecektir.

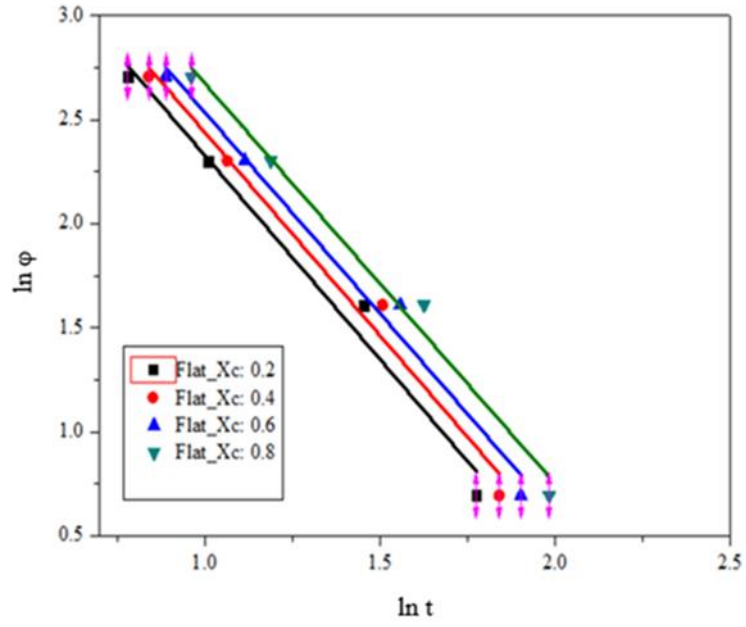
Örneklere ait Liu-Mo grafikleri Şekil 4.18-4.22' de verilmiştir.



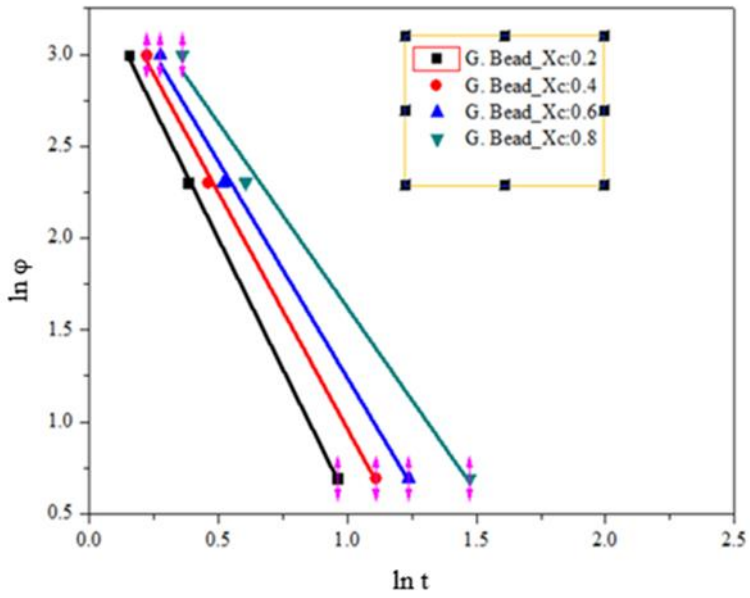
Şekil 4.18: PA6' ya ait Lui-Mo grafiği.



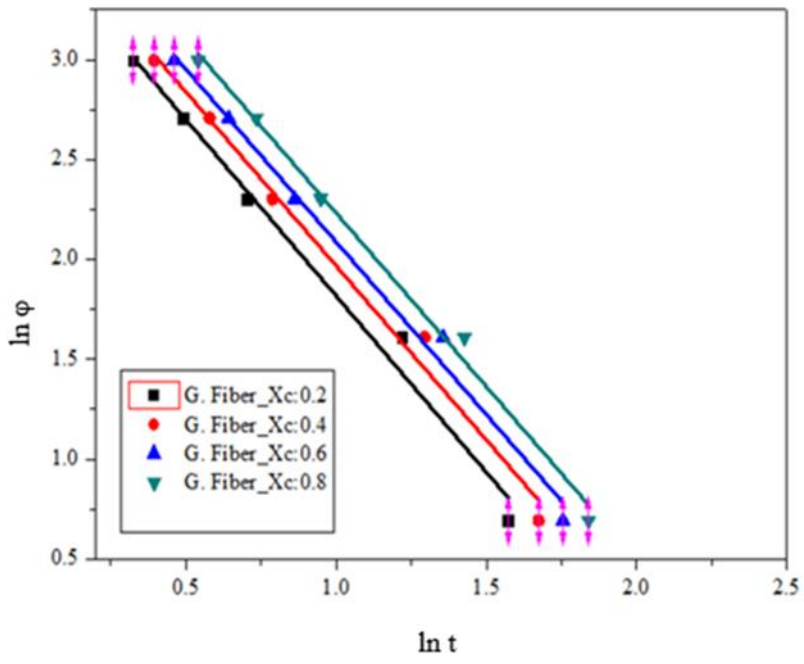
Şekil 4.19: Koza tipi (cocoon) elyaf katkılı PA6' ya ait Lui-Mo grafiği.



Şekil 4.20: Yassı tip (flat) elyaf katkılı PA6' ya ait Lui-Mo grafiği.



Şekil 4.21: Cam boncuk (glass bead) katkılı PA6' ya ait Lui-Mo grafiği.



Şekil 4.22: Kırpık elyaf (glass fiber) katkılı PA6' ya ait Lui-Mo grafiği.

Tablo 4.2’ de Liu-Mo kinetik parametreleri verilmiştir. Her bir malzeme için, kristallenme derecesi (Xc) arttıkça, F(T) değerinin arttığı görülmektedir. Bunun nedeni kristalizasyon geliştikçe, yapı büyüyüp hantallaştığı için polimer moleküllerinin hareketinin daha fazla sınırlanarak kristalenmenin zorlaşmasıdır. F(T) değeri, kristalizasyon prosesinin zorluk derecesini göstermektedir. Cam dolgu ilavesi kristalizasyon hızını arttırmakta ve kolaylaştırmaktadır. Bunun sonucu olarak, F(T) değeri cam dolgulu numunelerde, katkısız PA6' ya göre daha düşüktür. Aynı kristallenme derecesi (Xc) için, en büyük F(T) değeri katkısız PA6' ya, en küçük F(T) değeri de cam boncuk (glass bead) katkılı PA6' ya aittir. Yani cam dolguların ilavesi birim zamanda aynı kristalizasyon derecesine ulaşmak için soğutma hızının artırılması gerekliliğini azaltmaktadır. Bu da daha düşük soğutma hızları ile çalışabilme imkanı sağlayacaktır.

Tablo 14: Liu-Mo kinetik parametreleri.

Malzeme Adı	Xc (%)	F(T)	a
Katkısız PA6	20	112.12	-1.85
	40	128.82	-1.83
	60	140.36	-1.81
	80	162.10	-1.82
Koza tipi elyaf (cocoon) takviyeli PA6	20	38.54	-1.18
	40	41.50	-1.19
	60	75.51	-1.77
	80	83.91	-1.71
Yassı tip elyaf (flat) takviyeli PA6	20	73.16	-1.96
	40	80.99	-1.95
	60	87.49	-1.93
	80	99.73	1.93
Cam bilya (glass bead) takviyeli PA6	20	14.49	-1.06
	40	34.24	-2.57
	60	36.43	-2.36
	80	37.83	-2.01
Kırpık elyaf (glass fiber) takviyeli PA6	20	35.97	-1.77
	40	40.88	-1.74
	60	45.47	-1.73
	80	53.07	-1.74

4.5 KRİSTALİZASYON AKTİVASYON ENERJİSİ (KİSSENGER MODELİ)

Numunelerin, non-izotermal şartlardaki kristalizasyon aktivasyon enerjileri, Kissenger denklemi ile belirlenmiştir. Kristallenme pik sıcaklığı ve soğutma hızı arasındaki ilişkiyi ifade eden Kissenger denklemi aşağıdaki gibidir.

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{\varphi}{T_C{}^2}\right)\right]}{d\left[\frac{1}{T_C}\right]} = -\frac{E_a}{R} \tag{2.12}$$

E_a kristalizasyon aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti (8,314 cal/molK), φ soğutma hızı, T_c kristallenme pik sıcaklığıdır. T_c değerleri, non-izotermal şartlarda gerçekleştirilen analizler sonucu elde edilen DSC eğrilerinden faydalanılarak belirlenmiştir.

Denklem lineerleştirilirse, aşağıdaki ifade elde edilir.

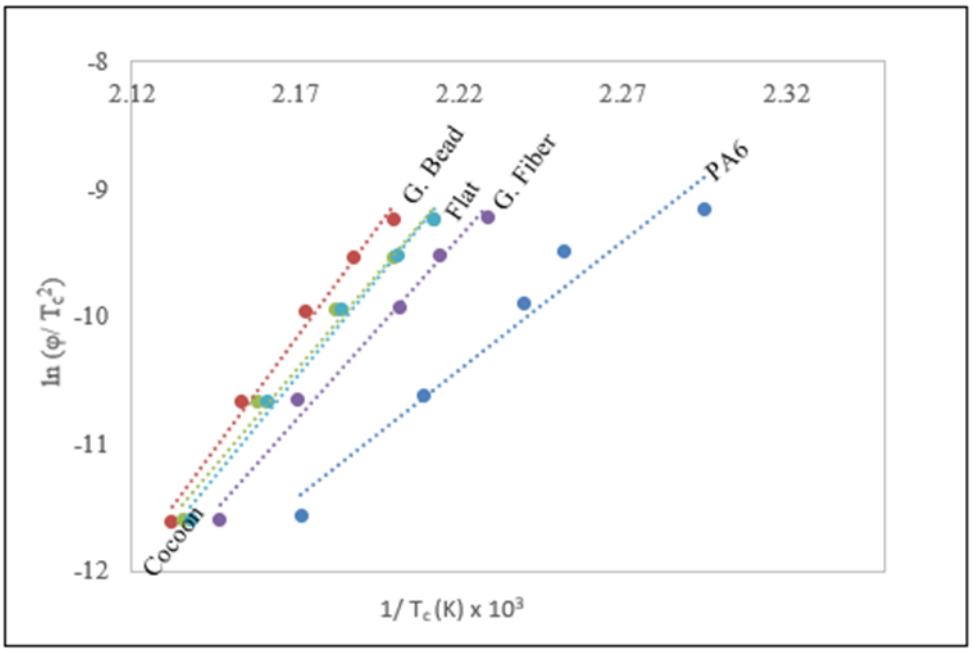
$$ln\left(\frac{\varphi}{T_c{}^2}\right) = -\frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T_c} \tag{2.13}$$

$1/T_c$ ile $\ln(\varphi/T_c^2)$ arasında çizilen grafikten, $-E_a/R$ doğrunun eğimi olarak bulunur. Hesaplanan kristalizasyon aktivasyon enerji değerleri Tablo 4.3 verilmiştir.

Tablo 15: Numunelerin kristalizasyon aktivasyon enerjileri.

Malzeme Adı	Kristalizasyon Aktivasyon Enerjisi E_a (kj/mol)
Katkısız PA6	-161.29
Cam bilya takviyeli PA6	-291.07
Kırpık elyaf takviyeli PA6	-237.45
Koza tipi elyaf takviyeli PA6	-253.24
Yassı tip elyaf takviyeli PA6	-262.72

Katkısız PA6 ve koza tipi elyaf (cocoon) katkılı PA6, yassı tip (flat) elyaf katkılı PA6, cam boncuk (glass bead) katkılı PA6 ve kırpık elyaf (glass fiber) katkılı PA6 kompozitlerinin Kissenger doğruları Şekil 4.23 de verilmiştir.



Şekil 4.23: Numunelerin Kissenger doğruları.

Kristalizasyon aktivasyon enerjisi (E_a), kristallenme prosesinin ekzotermik doğasından ötürü negatiftir.

Tablo 4.3'e göre, tüm cam dolgulu PA6 kompozit numunelerinin E_a değerleri, katkısız PA6' ya göre düşüktür. Kompozit numuneleri içinde de en düşük E_a değeri cam boncuk takviyeli PA6' ya aittir. Dolayısıyla dolgular içerisinde, kristalizasyonu en çok kolaylaştıran ve kristalizasyon hızını en çok arttıran katkı malzemesinin cam boncuk olduğu söylenebilir.

4.6 DSC EĞRİLERİNDEN ELDE EDİLEN VERİLER

Farklı geometride, %30 oranında cam dolgu içeren PA6 ve katkısız PA6 numunelerinin non-izotermal şartlarda gerçekleştirilen analizleri sonucu elde edilen DSC eğrilerinden faydalanılarak, Tablo 4.4 de ki veriler hazırlanmıştır. Numunelerin, her soğutma hızına (φ)

karşılık gelen erime sıcaklığı (Tm), erime entalpisi (ΔHm), kristalizasyon başlangıç sıcaklığı (Tc0), kristalizasyon pik sıcaklığı (Tc) ve kristalizasyon entalpisi (ΔHc) ve bağıl kristallenme derecesi (Xc) sırasıyla sunulmuştur.

Tablo 16: DSC analizi sonuçları.

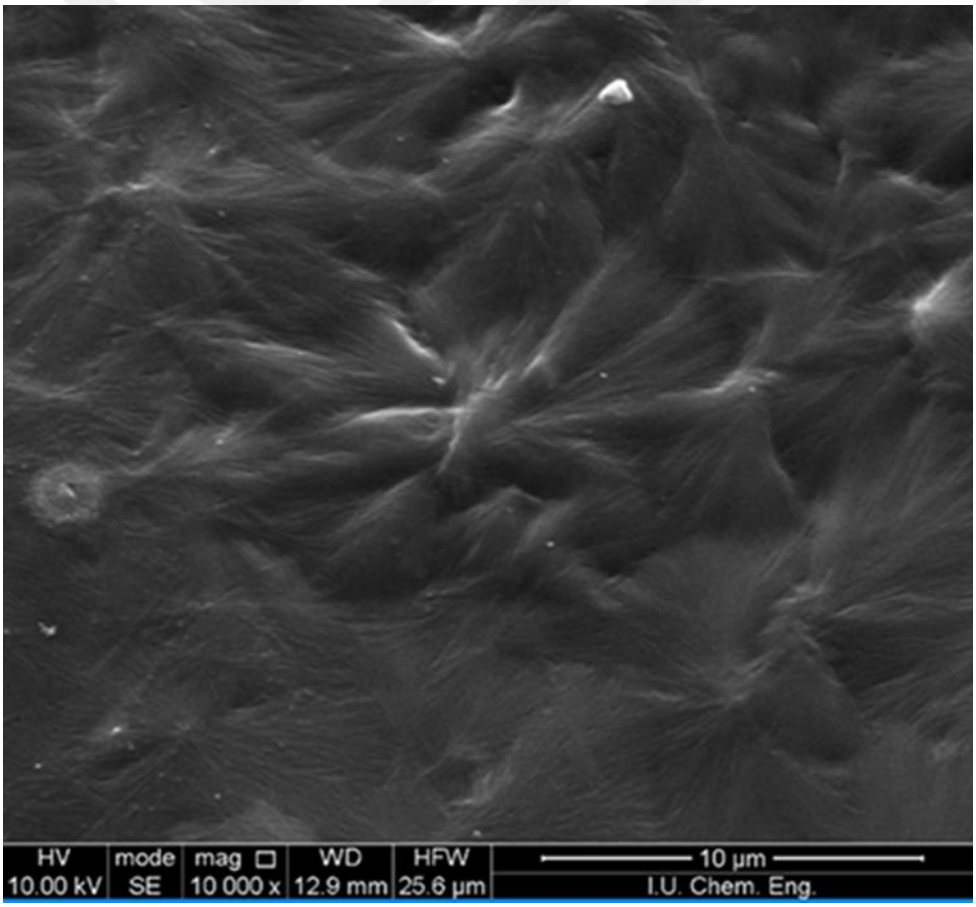
Malzeme Adı	φ (°C/dk)	T_{m1} (°C)		ΔH_{m1} (j/g)	T_{c0} (°C)	Tc (°C)	ΔH_c (j/g)	T_{m2} (°C)		ΔH_{m2} (j/g)	X_c (%)
Katkısız PA6	2	223.1	-	62.8	193.4	187.5	59.3	220.2	-	70.6	29.4
	5	224.2	-	56.7	188.2	179.6	61.5	220.3	-	71.1	29.6
	10	223	-	58.7	182.9	173.5	64.7	220	-	63.2	26.3
	15	223.2	-	57.1	180.4	171	72.8	220.6	-	54.5	22.7
	20	225.4	-	53.5	176.6	161.7	59.2	220.7	-	51.7	21.5
Cam bilya takviyeli PA6	2	224.4	-	48.4	198.4	196	42.2	198.9	217.7	60	35.7
	5	225.5	-	40.9	194.5	191.4	46.7	196.6	220.7	49.1	29.2
	10	223.9	-	46.1	190.7	187.2	47.9	213.7	221.1	39.3	23.4
	15	226.1	-	42.7	188	184.1	52.5	212.6	220.8	40.2	23.9
	20	225.5	-	43.6	185.9	181.6	47.8	211.6	220.8	43.5	25.9
Koza tipi elyaf takviyeli PA6	2	226.1	-	36.8	198.1	195.3	39.3	202.4	219.3	57.1	34.0
	5	225.5	-	37.4	193.6	190.3	46.9	-	221	35.9	21.4
	10	210.7	223.8	39.7	189.7	185.3	44.5	190.7	221	52.5	31.3
	15	218.4	226.7	35.3	186.4	181.6	54.9	213.1	221.4	39.7	23.6
	20	223.7	-	38.8	185	179	59.9	210.2	221.5	40.8	24.3
Kırpık elyaf takviyeli PA6	2	221.2	224.4	41.4	196.7	192.8	41.8	218.3	-	48.2	28.7
	5	221.2	224.7	42.2	196.5	187.76	42.1	201.1	219	47.6	28.3
	10	222	226.5	41	187.9	181.2	36.8	214.8	221.4	36.8	21.9
	15	225.9	-	42.6	187.9	178.7	43.9	212.6	220.8	37.4	22.3
	20	213.7	225.7	43.1	185.8	175.7	49.5	211.1	221	43.5	25.9
Yassı tip elyaf takviyeli PA6	2	21,9,6	225.4	44.6	197.6	194.7	40.6	220.3	-	47.1	28.0
	5	223.9	-	38.7	193.5	189.6	41.5	221.1	-	44.8	26.7
	10	221.6	224.9	32.4	189.5	184.9	46.8	215.2	221.5	38	22.6
	15	226.6	-	37	186.1	181.1	43.8	213.8	221.6	37.5	22.3
	20	224.1	-	42.3	184.4	179	49.7	213.1	221.2	39.8	23.7

Bağıl kristallenme derecesi (Xc), erime entalpi değerinin %100 kristalin PA6'nın erime entalpi değerine (ΔH °f = 240 J/g) oranı ile hesaplanmıştır.

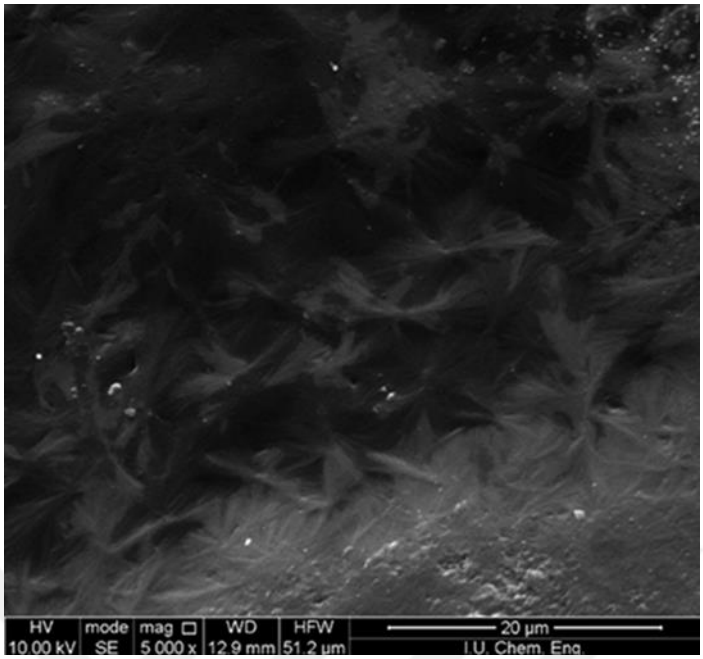
$$X_c = \left(\frac{\Delta H_c}{\Delta H_{\circ f}}\right) \times 100 \qquad (4.2)$$

4.7 MORFOLOJİK ANALİZ

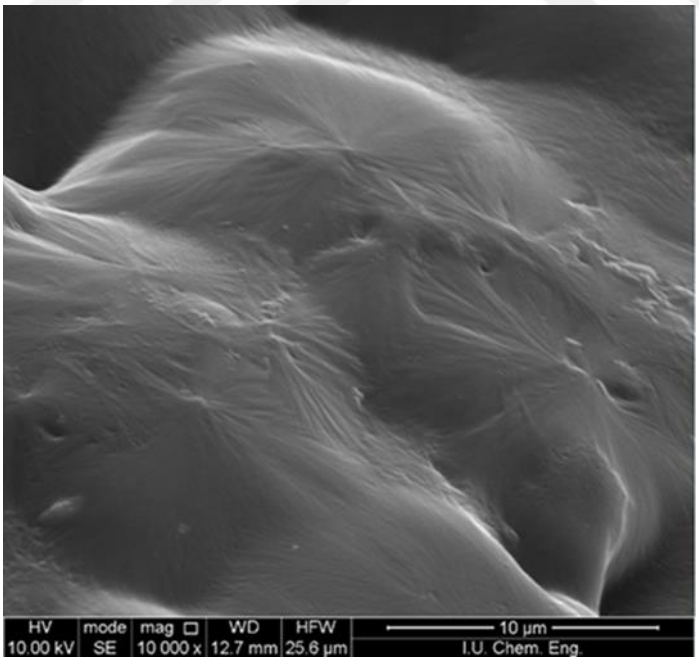
196 °C'de izotermal şartlarda kristallendirilen katkısız PA6 ile elyaf ve cam boncuk katkılı PA6 kompozit numunelerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.24 – 4.33' de verilmiştir.



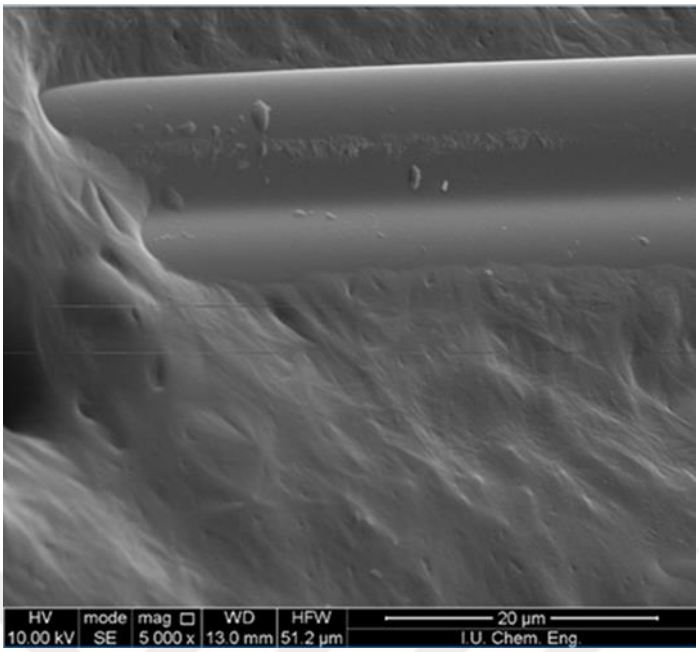
Şekil 4.24: 196 °C'de kristallendirilen PA6' ya ait SEM görüntüsü (x10000).



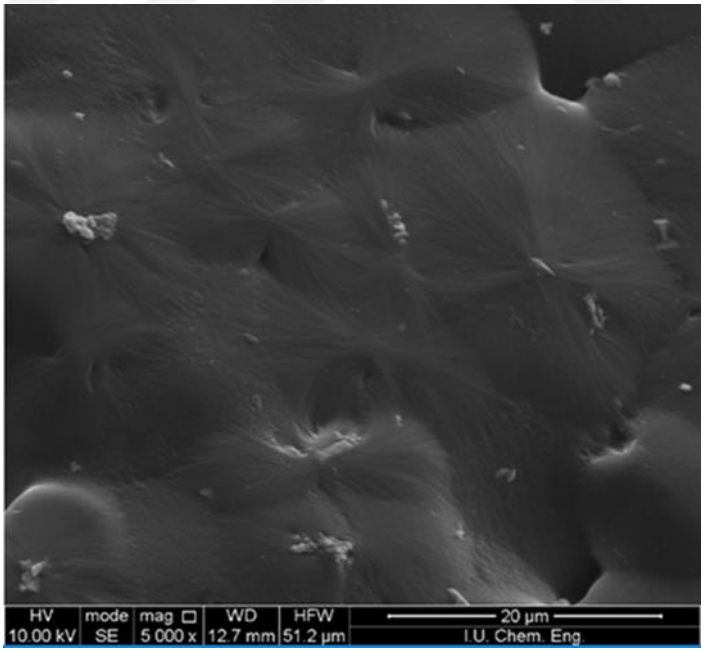
Şekil 4.25: 196 °C'de kristallendirilen PA6' ya ait SEM görüntüsü (x5000).



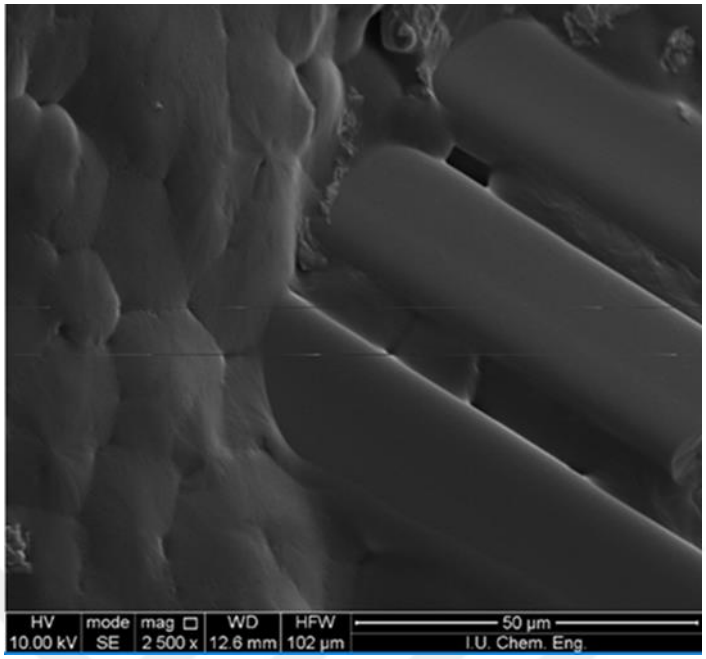
Şekil 4.26: 196 °C'de kristallendirilen koza tipi (cocoon) elyaf katkılı PA6' ya ait SEM görüntüsü (x10000).



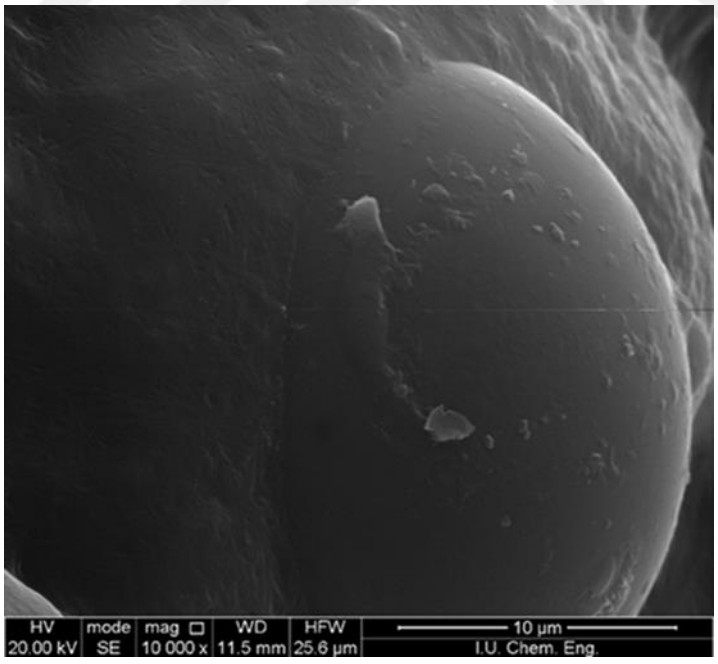
Şekil 4.27: 196 °C'de kristallendirilen koza tipi (cocoon) elyaf katkılı PA6' ya ait SEM görüntüsü (x5000).



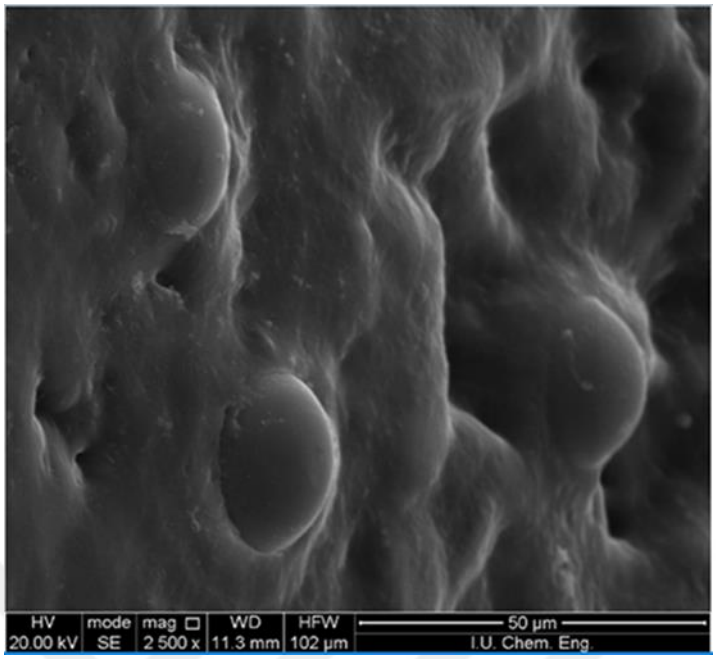
Şekil 4.28: 196 °C'de kristallendirilen yassı tip (flat) elyaf katkılı PA6' ya ait SEM görüntüsü (x5000).



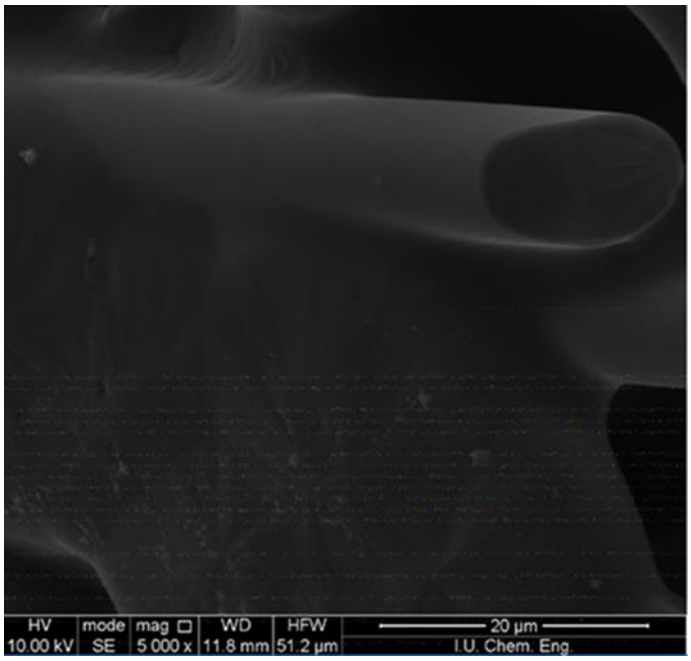
Şekil 4.29: 196 °C'de kristallendirilen yassı tip (flat) elyaf katkılı PA6' ya ait SEM görüntüsü (x2500).



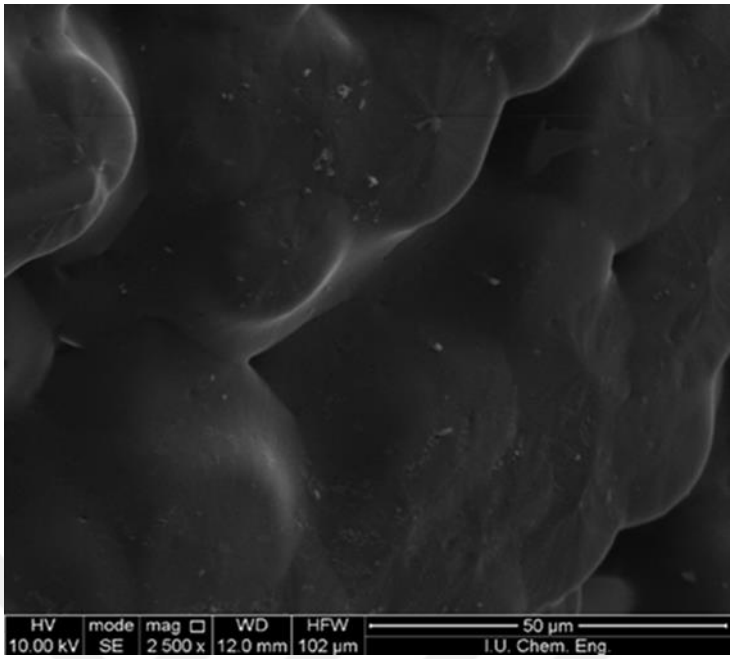
Şekil 4.30: 196 °C'de kristallendirilen cam boncuk (glass bead) katkılı PA6' ya ait SEM görüntüsü (x10000).



Şekil 4.31: 196 °C'de kristallendirilen cam boncuk (glass bead) katkılı PA6' ya ait SEM görüntüsü (x2500).



Şekil 4.32: 196 °C'de kristallendirilen kırpık elyaf (glass fiber) katkılı PA6' ya ait SEM görüntüsü (x5000).



Şekil 4.33: 196 °C'de kristallendirilen kırpık elyaf (glass fiber) katkılı PA6' ya ait SEM görüntüsü (x2500).

SEM görüntüleri genel olarak değerlendirilirse, katkılı PA6 numunelerinde dolgu-polimer ara yüzey yapışmasının oldukça iyi olduğu söylenebilir. Katkısız PA6 da daha yoğun ve küçük kristallere rastlanmıştır. Katkı malzemelerinin kristallenme hızını arttırıcı etkisinin bir sonucu olarak katkı ilaveli PA6 numunelerinde, daha büyük kristaller görülmektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, cam esaslı ve farklı geometrilere sahip dolgular içeren PA6 kompozitlerinin ve katkısız PA6' nın eriyikten kristallenme davranışları non-izotermal şartlarda incelenmiştir. Numunelerde katkı oranı sabit olup ağırlıkça %30'dur. Katkı ilavesinin etkileri aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır:

1) Kristallenme pik sıcaklığında (Tc) artış:

Non-izotermal şartlardaki kristalizasyon prosesi beş farklı soğutma hızında (2, 5, 10, 15, 20 °C/dk) gerçekleştirilmiştir. Her numune çeşidi için soğutma hızı arttıkça kristallenme pik sıcaklığının (Tc) düştüğü, kristalizasyon pikinin genişlediği görülmüştür. Aynı soğutma hızı için, ilave edilmiş olan katkının kristallenme pik sıcaklığını (Tc) yükselttiği tespit edilmiştir. Bu sonuç, ilave edilen katkının PA6 kristalizasyonunu hızlandırdığını ortaya koymaktadır. En yüksek etki cam boncuk (glass bead) katkılı PA6 da, en düşük etki ise kırpık elyaf (glass fiber) katkılı PA6 da görülmüştür.

2) Kristallenme hız sabiti K(T)' de artış:

Numunelere ait, K(T) kristalizasyon hız sabiti Ozawa denklemi ile hesaplanmıştır. Katkısız PA6' ya ait K(T) değerlerinin, incelenen sıcaklık aralığında (174-186 °C) sıcaklık arttıkça düştüğü görülmüştür.

Elyaf ve cam boncuk katkılı PA6 kompozit numunelerinden her biri kendi içinde değerlendirildiğinde, incelenen sıcaklık aralığında, sıcaklık arttıkça K(T) değerinin arttığı, çekirdeklenme hızı ile kristal büyüme hızının optimize olduğu bir sıcaklıkta bir maksimumdan geçerek sıcaklık artışıyla değerinin düşmeye, başladığı gözlenmiştir.

Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde ise, cam dolguların PA6'nın K(T) değerini yükselttiği, dolayısıyla kristallenme hızını arttırdığı görülmüştür. İncelenen sıcaklık aralıklarında, cam dolgulu PA6 kompozit numuneleri içerisinde, en yüksek K(T) değeri cam boncuk (glass bead) katkılı PA6 da, en düşük K(T) değeri ise kırpık elyaf (glass fiber) katkılı PA6'da görülmüştür.

3) F(T) değerinde azalma:

Sistemin birim kristallenme zamanında belirli bir bağıl kristallenme derecesine ulaşması için gerekli soğutma hızını ifade eden F(T) değeri, Liu-Mo denklemi ile hesaplanmıştır. Her bir örnek için, kristallenme derecesi (Xc) arttıkça, F(T) değerinin arttığı yani kristallenmenin zorlaştığı görülmektedir. F(T) değeri, kristalizasyon prosesinin zorluk derecesini göstermektedir. Cam dolgular kristalizasyon hızını arttırmakta ve kolaylaştırmaktadır. Bunun sonucu olarak, F(T) değeri elyaf ve cam boncuk katkılı numunelerde, katkısız PA6' ya göre daha düşüktür. Bu durum, birim zamanda aynı kristallinite değeri için katkı ilaveli numunelerde, PA6'ya göre daha düşük soğutma hızına ihtiyaç duyulduğu anlamına gelmektedir. Aynı kristallenme derecesi (Xc) için, en büyük F(T) değeri katkısız PA6' ya, en küçük F(T) değeri de cam boncuk (glass bead) katkılı PA6' ya aittir.

4) Kristalizasyon aktivasyon enerjilerinde (Ea) azalma:

Numunelere ait kristalizasyon aktivasyon enerjileri, Kissenger denklemi ile belirlenmiştir. Kristalizasyon aktivasyon enerjisi (Ea), kristallenme prosesinin ekzotermik doğasından ötürü negatiftir. Tüm katkılı PA6 kompozit numunelerinin Ea değerleri, katkısız PA6' ya göre düşüktür. Kompozit numuneleri içinde de en düşük Ea değeri cam boncuk takviyeli PA6' ya aittir. Dolayısıyla dolgular içerisinde, kristalizasyonu en çok kolaylaştıran ve kristalizasyon hızını en çok arttıran katkı malzemesinin cam boncuk olduğu söylenebilir.

5) Daha büyük kristaller

Katkısız PA6 da daha yoğun ve küçük kristallere rastlanmıştır. Katkı malzemelerinin kristallenme hızını arttırıcı etkisinin bir sonucu olarak katkı ilaveli PA6 numunelerinde, daha büyük kristaller görülmektedir

Sonuç olarak;

Katkı ilavesi PA6' nın kristallenme prosesini kolaylaştırmakta ve kristallenme hızını arttırmaktadır. En büyük etki cam boncuk katkılı numunelerde görülmüştür. Yüzey özellikleri benzer olan bu cam dolgular içerisinde kristalizasyona küresel partiküllerin en yüksek oranda etkili olmasının mevcut verilere göre bu katkı tipinin en yüksek spesifik yüzey alana sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu husus tamamlayıcı bir çalışma olarak

yapılması planlanan elde edilen son ürünlerde cam dolguların, polimerin ekstrakte edilmesinden sonra, boyutları ve yüzey alanının yeniden belirlenerek sonuçların buna göre değerlendirilmesi ile daha somut hale gelecektir.

KAYNAKLAR

[1]. Brydson, J.A., 1999, Polyamides and Polyimides, Plastics Materials, In: Gilbert, M. (ed.), Chapter 18, Elsevier Science & Technology, Oxford, ISBN: 0 7506 4132 0

[2]. Chanda, M. and Roy, S.K., 2008, Naylons, Industrial polymers, speciality polymers, and their applications, In: Shatkin, A. (ed.), Chapter 1, CRC, London, ISBN: 13:978-1-4200-8059-9, 78-79.

[3]. Lubin, G., 1982, Handbook of composites, VNR, New York, ISBN: 13:978-1-4615-7141-4, 1-2.

[4]. Thomas, S., Joseph, K., Malhotra, S.K. (eds) 2012, Advances in polymer composites, Polymer Composites : Macro- and Microcomposites, Chapter 1, John Wiley & Sons, Incorporated, Hoboken, ISBN: 978-3-527-32624-2.

[5]. Donaldson S.L., Miracle D.B., 2001, ASM Handbook, Vol 21: Composites, ASM International, Ohio, ISBN: 0-87170-703-9.

[6]. Wang, Z., Zhou Y., Mallick P.K., 2002, Effects of Temperature and strain rate on the tensile behavior of short fiber reinforced polyamide-6, Polymer composites, 23 (5), 858-871.

[7]. Carraher, C.E., Seymour, R.B., 2003, Seymour/Carraher's Polymer Chemistry, CRC Press, New York, ISBN 978-0-8247-0806-1.

[8]. Durmuş A., 2001, Şekillendirilmiş Poliolefinlerin DSC ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[9]. Sawyer, L., Grubb, D. T., Meyers, G. F., 2008, Polymer Microscopy, Springer-Verlag, New York, 978-0-387-72627-4.

[10]. Ehrenstein, G.W., Theriault, R.P., 2001, Polymeric materials: structure, properties, applications, Hanser Publishers, Cincinnati, OH, ISBN 978-1-56990-310-0.

[11]. Menges, G., Haberstroh, E., Michaeli, W., Schmachtenberg, E., 2002, Plastics Materials Science, Hanser Verlag, München, ISBN 3-446-21257-4.

[12]. Becker, G.W., Bottenbruch, L., Binsack R., Braun, D., Hanser Verlag 1988, Engineering Thermoplastics: Polyamides, Hanser Verlag, München, ISBN 3-446-16486-3.

[13]. Weissbach, W., 2007, Materials science and materials testing, Vieweg Verlag, Czech Republic, ISBN 3-8348-0295-6

[14]. Botelho, E.C., Figiel, L., Rezende, M.C., Lauke, B., 2003, Mechanical behavior of carbon fiber reinforced polyamide composites, Composites Science and Technology, 63 (13), 1843-1855.

[15]. Karsli, N.G., Aytac, A., 2013, Tensile and thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polyamide 6 composites, Composites Part B: Engineering, 51, 271-275.

[16]. Li, J., Xia, Y.C., 2009, The reinforcement effect of carbon fiber on the friction and wear properties of carbon fiber reinforced PA6 composites, Fibers and Polymers, 10 (4), 519-525.

[17]. Wu, S., Wang, F., Ma, C. M., Chang, W., Kuo, C., Kuan, H., Chen, W., 2001, Mechanical, thermal and morphological properties of glass fiber and carbon fiber reinforced polyamide-6 and polyamide-6/clay nanocomposites, Materials Letters, 49(6), 327-333.

[18]. Yao, S., Jin, F., Rhee, K.Y., Hui, D., Park, S., 2018, Mechanical behavior of carbon fiber reinforced polyamide composites, Composites Part B: Engineering, 142, 241-250.

[19]. Santos, P. A., Spinacé, M.A.S., Fermoselli K.K.G., Paoli, M.D., 2007, Polyamide-6/vegetal fiber composite prepared by extrusion and injection molding, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 38 (12), 2404-2411.

[20]. Li, J., Xia, Y.C., 2010, Evaluation of tribological properties of carbon fiber-reinforced PA6 composites, Polymer Composites, 31 (3), 536-542.

[21] Liang, J., Xu, Y., Wei, Z. et al. J Therm Anal Calorim, 2014, Mechanical properties, crystallization and melting behaviors of carbon fiber-reinforced PA6 composites, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 115 (1), 209-218.

[22] Hinrichsen, G., Lux, 1990, Crystallization kinetics of highly filled glass fibre/polyamide 6 composites, Polymer Bulletin, 24(1), 79-86.

[23] Chabert, B., Chauchard, J., Cinquin, J., 1987, Etude rar DSC de la cristallisation non isotherme de matrices PA66 en presence de fibres de verre", Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia, Basel, Hüthig & Wepf Verlag, 1987 July, Vol. 9, No. 1, pp. 99-111.

[24] An, H.J., Kim, J.S., Kim, K.Y., Lim, D.Y., Kim, D.H., 2014, Mechanical and thermal properties of long carbon fiber-reinforced polyamide 6 composites, Fibers and Polymers, 15(11), 2355-2359.

[25] Athmouni, N., Song, J., Mighri, F., Elkoun, S., 2016, Isothermal and Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Conductive Polyvinylidene Fluoride/Poly(Ethylene Terephthalate) Based Composites, *Materials Sciences and Applications*, 07(01), 8-19.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Ebru Kalelioğlu
Doğum Yeri	Düzce
Doğum Tarihi	26.08.1979
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	
E-Posta Adresi	kaleliogluebru@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Uludağ Üniversitesi
Fakülte	Fen Edebiyat Fakültesi
Bölümü	Kimya Bölümü
Mezuniyet Yılı	2001

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Kimyasal Teknolojiler

Makale ve Bildiriler