T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OTOMOTİV SEKTÖRÜNDE KULLANILAN POLİAMİD 6.6/CAM ELYAF KOMPOZİTLERİNİN MEKANİKSEL GERİ DÖNÜŞTÜRÜLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI VE GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ KOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Cansu GÜLTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Doç. Dr. Hale BERBER

Kasım, 2022

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OTOMOTİV SEKTÖRÜNDE KULLANILAN POLİAMİD 6.6/CAM ELYAF KOMPOZİTLERİNİN MEKANİKSEL GERİ DÖNÜŞTÜRÜLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI VE GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ KOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Cansu GÜLTÜRK tarafından hazırlanan tez çalışması 23.11.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç.Dr. Hale BERBER
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Hale BERBER, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Kerem Altuğ GÜLER, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. İ. Gökhan TEMEL, Üye
Yalova Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Hale BERBER sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Otomotiv Sektöründe Kullanılan Poliamid 6.6/Cam Elyaf Kompozitlerinin Mekaniksel Geri Dönüştürülebilirliğinin Araştırılması ve Geri Dönüştürülmüş Kompozitlerin Özelliklerinin İncelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Cansu GÜLTÜRK

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FYL2021-4316 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada öncelikle bilgi ve tecrübeleri sayesinde çalışmanın her aşamasında bana yön gösterip beni destekleyen, birlikte çalıştığımız süre boyunca kendisiyle çalışmaktan oldukça keyif aldığım ve her zaman bende ayrı yeri olacak sayın hocam Doç. Dr. Hale BERBER'e, hammadde temini sağlamamda, enjeksiyon proseslerini gerçekleştirmemde ve laboratuvar imkanlarını kullanmamda destek olan Sayın Alp ÖZPAR'a, deney süreçlerinde mekanik analizler için laboratuvar imkanlarını kullanıma açan Sayın Arş. Gör. Dr. Aylin BEKEM hocama ve Sayın Arş. Gör. Zekeriya Yaşar CÖMERT hocama, destekleri sayesinde tez sürecinde çok verimli bir yüksek lisans tecrübesi geçirmeme vesile olan Sayın Burak OCAK ve Sayın Şule GÜNAL'a ve son olarak tez süresince desteklerini esirgemeyen ve eğitimim süresince aldığım kararlarda yanımda olan sevgili ailem Fikret GÜLTÜRK , Yurdanur GÜLTÜRK, Muhammed Can GÜLTÜRK'e ve tez sürecinde moral ve motivasyon anlamında her zaman destek olan Ahmet GÖKHAN'a yanımda oldukları için teşekkürlerimi sunarım.

Cansu GÜLTÜRK

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ **ix**
KISALTMA LİSTESİ **x**
ŞEKİL LİSTESİ **xi**
TABLO LİSTESİ **xiii**
ÖZET **xiv**
ABSTRACT **xvi**
1 GİRİŞ **1**
1.1 Literatür Özeti ... 1
1.2 Tezin Amacı ... 5
1.3 Hipotez ... 5
2 TERMOPLASTİKLER **6**
2.1 Termoplastik Malzemeler ... 6
2.2 Termoplastiklerin Önemi ... 6
2.3 Termoplastiklerin Özellikleri ... 6
2.3.1 Fiziksel Özellikleri ... 7
2.3.2 Termal Özellikleri ... 11
2.3.3 Mekanik Özellikleri ... 12
2.4 Termoplastiklerin Şekillendirme Yöntemleri ... 15
2.4.1 Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi ... 15
2.4.2 Ekstrüzyon Kalıplama Yöntemi ... 16
2.4.3 Rotasyonal Kalıplama ... 17
2.4.4 Şişirme İle Kalıplama ... 18
2.5 Termoplastiklerin Kullanım Alanları ... 19
2.5.1 Ambalaj Alanında Termoplastikler ... 19
2.5.2 Havacılık Alanında Termoplastikler ... 20
2.5.3 Elektrik-Elektronik Alanında Termoplastikler ... 20
2.5.4 Medikal Alanında Termoplastikler ... 20
2.5.5 Otomotiv Alanında Termoplastikler ... 21
2.6 Otomotiv Sektöründe Kullanılan Termoplastikler ... 21
2.6.1 Akrilonitril Bütadien Stiren ... 21
2.6.2 Polietilen ... 22

2.6.3 Polioksimetilen 23
2.6.4 Polipropilen 24
2.6.5 Polikarbonat 25
2.6.6 Poliamid 26
3 POLİAMİD 27
3.1 Poliamid Çeşitleri ve Sentez Yöntemleri 28
3.2 Poliamid 6.6 Sentezi ve Malzeme Özellikleri 30
3.2.1 Mekanik ve Fiziksel Özellikleri 30
3.2.2 Termal Özellikleri 32
3.2.3 Çevre Koşullarına Direnç Özellikleri 32
3.3. Poliamid 6.6 Esaslı Kompozit Malzemeler ve Takviye Elemanları 32
3.3.1 Tanecik Takviyeli Kompozitler 33
3.3.2 Tabaka Yapı Takviyeli Kompozitler 34
3.3.3 Karma Yapı Takviyeli Kompozitler 34
3.3.4 Elyaf Takviyeli Kompozitler 35
4 OTOMOTİV SEKTÖRÜNDE KULLANILAN TERMOPLASTİKLERİN GERİ DÖNÜŞÜMÜ 41
4.1 Geri Dönüşümün Nedenleri 41
4.2 Geri Dönüşümün Önemi 42
4.3 Geri Dönüşüm Yöntemleri 43
4.3.1. Birincil Geri Dönüşüm Yöntemi 44
4.3.2 İkincil Geri Dönüşüm Yöntemi 44
4.3.3 Üçüncül Geri Dönüşüm Yöntemi 45
4.3.4. Dördüncül Geri Dönüşüm Yöntemi 45
4.4 Poliamid ve Geri Dönüşüm Çalışmaları 45
5 DENEYSEL ÇALIŞMA 47
5.1 Kullanılan Malzemeler 47
5.2 Geri Dönüştürülmüş Kompozit Malzemelerin Hazırlanması 47
5.3 Geri Dönüştürülmüş Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu 50
5.3.1 Termogravimetrik Analiz (TGA) 50
5.3.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi 50
5.3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi 50
5.3.4 Çekme Testi 51
5.3.5 Charpy Darbe Testi 51

5.3.6 Sertlik Testi 51
5.3.7 Eriyik Akış İndeksi (MFI) Analizi 51
6 SONUÇLAR VE TARTIŞMA **52**
6.1 TGA Analizi 52
6.2 DSC Analizi 58
6.3 SEM Analizi 63
6.4 Çekme Testi 65
6.5 Darbe Testi 68
6.6 Sertlik Analizi 70
6.7 MFI Analizi 71
7 SONUÇ VE ÖNERİLER **74**
KAYNAKÇA **77**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **82**

SİMGE LİSTESİ

Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı
Tm	Ergime Sıcaklığı
To	Ergime Başlangıç Sıcaklığı
ΔHm	Erime Entalpisi
Xc	Kristalinite

KISALTMA LİSTESİ

ABS	Akrilonitril Bütadien Stiren
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
LDPE	Düşük Yoğunluklu Polietilen
MFI	Eriyik Akış İndeksi
PA	Poliamid
PA 6.6	Poliamid 6.6
PA 6.6 GF30	%30 Cam Elyaf Takviyeli Poliamid 6.6
PC	Polikarbonat
PE	Polietilen
PEI	Polieterimid
PET	Polietilen Tereftalat
PEEK	Poliariletereterketon
PMMA	Polimetakrilat
POM	Polioksimetilen
PP	Polipropilen
PPS	Polifenilen Sülfit
PPSU	Polifenilsülfon
PS	Polisitren
PVC	Polivinilklorür
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
TGA	Termogravimetrik Analiz
UHMW-PE	Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Kristal, yarı-kristal ve amorf yapının gösterimi 8
Şekil 2.2 Moleküler ağırlığın mekanik ve fiziksel özelliklere etkisi 10
Şekil 2.3 Amorf ve yarı-kristal polimerlerin ısıl geçişlerdeki davranışları 12
Şekil 2.4 Yarı kristal termoplastikklerin gerilim gerinim grafiği 13
Şekil 2.5 Amorf ve yarı kristalin polimerde sıcaklıkğın elastisite modülüne etkisi ... 14
Şekil 2.6 Sıcaklık ve gerinim hızının gerilim-gerinime etkisi 14
Şekil 2.7 Enjeksiyon kalıplama yöntemi 16
Şekil 2.8 Ekstrüzyon kalıplama yöntemi 17
Şekil 2.9 Rotasyonal kalıplama yöntemi..... 18
Şekil 2.10 Şişirme ile kalıplama yöntemleri a) ekstrüzyon ile, b) enjeksiyon ile 19
Şekil 2.11 ABS kimyasal yapısı 22
Şekil 2.12 Otomobil kapı paneli ve hava kanalı parçaları..... 22
Şekil 2.13 PE kimyasal yapısı 23
Şekil 2.14 Otomobil emme manifold ve yağ karter parçaları..... 23
Şekil 2.15 POM kimyasal yapısı..... 23
Şekil 2.16 Otomobil emniyet kemer tokası ve rulman parçaları 24
Şekil 2.17 PP kimyasal yapısı 24
Şekil 2.18 Otomobil orta konsol ve tavan döşeme parçaları..... 25
Şekil 2.19 PC kimyasal yapısı 25
Şekil 2.20 Otomobil farı..... 25
Şekil 2.21 PA kimyasal yapısı 26
Şekil 2.22 Otomobil davlumbaz ve soğutma sistemi bağlantı elemanı parçaları..... 26
Şekil 3.1 PA 6.6 kondenzasyon polimerizasyonu 30
Şekil 3.2 Polimer matrisli kompozitlerde takviye elemanları [37] 33
Şekil 3.3 Kompozit içindeki şekillerine göre elyaflar..... 36
Şekil 3.4 Cam elyaf üretimi 38
Şekil 4.1 Araçlarda malzeme kullanım karşılaştırılması (1970 – 2010) [48]..... 41
Şekil 4.2 Global plastik üretim üretim miktarı 1950-2020, Ian Tieaso, 2022[55].... 42
Şekil 4.3 Geri dönüşüm yöntemleri [49] 43
Şekil 5.1 Geri dönüştürülmüş kompozit malzemelerinin hazırlık işlem döngüsü..... 49
Şekil 6.1 R0 numunesine ait TGA-DTG grafiği 52

Şekil 6.2 R15, R20, R25 ve R30 numunelerine ait TGA-DTG grafiği..... 54
Şekil 6.3 RR15, RR20, RR25 ve RR30 numunelerine ait TGA-DTG grafiği..... 56
Şekil 6.4 RRR15, RRR20, RRR25 ve RRR30 numunelerine ait TGA-DTG grafiği..... 57
Şekil 6.5 R0 numunesine ait DSC analizi 59
Şekil 6.6 R15, R20, R25 ve R30 numunelerine ait DSC grafiği..... 60
Şekil 6.7 RR15, RR20, RR25 ve RR30 numunelerine ait DSC grafiği..... 61
Şekil 6.8 RRR15, RRR20, RRR25 ve RRR30 numunelerine ait DSC grafiği..... 61
Şekil 6.9 SEM görüntüleri(500 büyütme) 63
Şekil 6.10 Geri dönüşüm oranının ve döngü sayısının çekme mukavemetin etkisi 66
Şekil 6.11 Geri dönüşüm oranının ve döngü sayısının kopma uzamasına etkisi 67
Şekil 6.12 Geri dönüşüm oranının ve döngü sayısının elastisite modülüne etkisi 67
Şekil 6.13 Geri dönüşüm oranının ve döngü sayısının darbe enerjisine etkisi 68
Şekil 6.14 Geri dönüşüm oranının ve döngü sayısının eriyik akış indeksine etkisi..... 72

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Poliamid çeşitlerine göre tekrar eden birim yapıları 29
Tablo 3.2 PA 6.6 Mekanik Özellikleri [32] 31
Tablo 3.3 Cam elyafı türlerinin kimyasal kompozisyonları [48] 39
Tablo 3.4 Cam elyafı türlerinin fiziksel ve mekanik özellikleri [49] 39
Tablo 6.1 TGA –DTG analizlerine ait özet veriler 53
Tablo 6.2 DSC analizine ait özet veriler 62

ÖZET

Otomotiv Sektöründe Kullanılan Poliamid 6.6/Cam Elyaf Kompozitlerinin Mekaniksel Geri Dönüştürülebilirliğinin Araştırılması ve Geri Dönüştürülmüş Kompozitlerin Özelliklerinin İncelenmesi

Cansu GÜLTÜRK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Hale BERBER

Otomobilin kaput altı bölgesinde soğutma sistemi bağlantı elemanı olarak kullanılan ve ağırlıkça %30 cam elyaf takviyeli Poliamid 6.6 termoplastik malzemesinden üretilen parçaların enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilmesi sırasında açığa çıkan ve kullanıma uygun olmayan atık parçaları, tekrar üretimde malzeme olarak kullanılması hedefi ile mekanik geri dönüşüm işlemine tabii tutularak granül haline getirilmiştir. Granüller, ağırlıkça %15, %20, %25 ve %30 oranlarında işlem görmemiş ağırlıkça %30 cam elyaf takviyeli Poliamid 6.6 malzemesine fiziksel karıştırma işlemi yapılarak katkılandırılmıştır. Dört farklı geri dönüştürülmüş malzeme oranına sahip kompozit malzemelerden enjeksiyon kalıplama işlemi ile parça üretimi gerçekleştirilip bu parçalara tekrar mekanik geri dönüşüm işlemi uygulanmıştır. Geri dönüşüm döngüsü işlemi toplam üç kez tekrarlanmıştır. Burdan yola çıkarak, geri dönüştürülmüş malzeme oranının ve geri dönüştürülebilirlik sayısının işlem görmemiş kompozit malzemenin mekanik özelliklerindeki etkisini görmek için çekme testi, darbe testi ve sertlik testi;

termal özelliklerindeki değişimi görmek için TGA analizi ve DSC analizi; morfolojik özeliiklerindeki etkiyi gözlemlemek için SEM analizi ile reolojik özelliklerindeki değişimi görmek için elde edilen kompozit numunelerde MFI analizi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen malzeme karakterizasyonları sonucunda, birinci geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulmuş kompozit numunelerin özelliklerinin hem geri dönüştürülmüş malzeme oranından hem de geri dönüşüm işleminden etkilenmediği görülmüştür. İkinci geri dönüşüm döngüsüne girmiş kompozit numunelerin özelliklerinde optimum iyileştirmelerin olduğu görülürken ağırlıkça %25 ve üzeri oranda geri dönüştürülmüş malzeme kullanıldığında malzemenin ısıl bozunma hızının yavaşlayarak ısıl kararlılığının arttığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte çekme mukavemet değerinin azaldığı gözlemlenerek malzeme özelliklerinde önemli değişimlerin olduğu tespit edilmiştir. Üçüncü geri dönüşüm döngüsüne giren kompozit malzemelerde ise polimer matis içinde elyaf dispersiyonunda homojen olmayan dağılımların olduğu, matris fazında çatlakların ve boşlukların oldukça arttığı buna bağlı olarak kopma anındaki uzama miktarında ve eriyik akışkanlığında önemli arttışların olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: PA6.6, cam elyaf, geri dönüştürülebilirlik, deformasyon

ABSTRACT

Investigation of Recyclability of Polyamide 6.6/Glass Fiber Composites Used in Automotive Industry and Analysis of Recyled Composite Properties

Cansu GÜLTÜRK

Department of Metallurgy and Material Engineering

MSc. Thesis

Supervisor: Assoc. Dr. Hale BERBER

In this study, the waste parts are not suitable for using, which are occured during the injection molding process of cooling system fasteners parts used in the under-hood of the automobile and which are produced from 30% glass fiber reinforced Polyamide 6.6 thermoplastic material, were granulated with mechanical recycling in order to ensure its reuse. The granules was blended physically to the unprocessed material separately at the weight ratio of 15%, 20%, 25% and 30%. The parts were produced by injection molding process from composite materials with four different recycled material ratios and the mechanical recycling process was applied them again. The recycling cycle process was repeated a total of three times. Accordingly, the tensile strenght test, the impact test and the hardness analysis to see the effect of recycled material ratio and recyclability number on the mechanical properties of the unprocessed composite material; TGA analysis and DSC analysis to see the change in thermal properties; SEM analysis to observe the effect on their morphological properties and MFI analysis to see the change in their rheological properties were performed on the obtained composite samples. As a result of the material

characterizations, it was seen that the properties of the composite samples subjected to the first recycling cycle were not affected by both the recycled material ratio and recyclability cycle number. While it was observed that there were optimum improvements in the properties of the composite samples that sunjected the second recycling cycle, it was observed that the thermal decomposition rate of the material slowed down and the thermal stability increased with using of the rate of 25% or more by weight recycled material. However, it was observed that the tensile strength value decreased and there were significant changes in the material properties. In the composite materials subjected the third recycling cycle, it was determined that there were non-homogeneous distributions in the fiber dispersion in the polymer matrix, cracks and voids increased considerably in the matrix phase, and the amount of elongation at break, the melt fluidity significantly increased.

Keywords: PA6.6, glass fiber, recyclability, deformation

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Dünya petrokimya sektörünün imkan ve kapasitelerine dayalı olarak plastik sanayii içerisinde gelişen ileri plastik ve polimerik malzemeler, çağdaş teknolojilerde yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Günlük hayatta çoğunlukla polimer kavramı yerine kullanılan plastik, aslında petrol türevlerinden üretilen sentetik bir polimer türüdür. Plastikler şekillendirilebilmeleri, elektrik ve ısı yalıtkanlığı sağlamaları, darbelere karşı dayanıklı, düşük maliyetli, esnek ve hafif olmaları gibi özellikleri nedeniyle 1950'lerden beri çok önemli bir boşluğu doldurmuştur. Bugün yaygın olarak uçak, roket, füze gövdeleri, yüksek kalitede spor malzemeleri alanlarında kullanıldığı gibi lastik, otomotiv sanayii, beyaz eşya, basınç dayanımlı boru ve deniz araç gövdeleri gibi çok geniş bir alanda faaliyet göstermektedirler [1]. 1950 senelerinde senelik 2 milyon ton plastik üretimi yapılırken içinde bulunduğumuz senelerde, senelik olarak 350 milyon ton plastik üretimi yapılmaktadır. Plastik üretimindeki bu artışın devam etmesi halinde bilimsel araştırmalar, 2050 senesine kadar dünya üzerinde 34 milyar ton plastik atık bulunacağını ön görmektedir.

Geniş bir kullanım yelpazesine sahip olan plastiklerin mekanik, dinamik ve termal özellikleri otomotiv sektörünün de ilgi odağı olmuştur. Yapılan araştırmalara göre küresel otomotiv plastik pazarının büyüklüğü 2019'da 28,5 milyar ABD doları olarak kayda geçerken 2020'den 2027'ye bu pazarın % 3,8 oranında büyümesi beklenmektedir [2]. Günümüzde, bir araçta yaklaşık 30.000 plastik parça olduğu düşünülürken bu veriye dayanılarak bir aracın 1/3'nün plastik malzeme olduğunu söylebiliriz. Plastikler aracın daha sıkı güvenlik standartlarını karşılamasına izin verirken, mühendislik termoplastiklerinin kullanılması, metallere kıyasla daha fazla tasarım özgürlüğü sunmakla birlikte araçlarda kullanılan parçaların kütlesinin de en aza indirilmesine izin verir [3]. En iyi örneklerden biri ise poliamidlerdir. İyi işlenebilirlikleri sayesinde, tasarım

esnekliğinin yanı sıra sıcaklık ve kimyasal direncin de kritik olduğu otomotiv kaporta altı parçalarında (hava giriş manifoldları, radyatör uç tankları, yakıt rayları, bağlantı elemanları, elektrik konektörleri vb.) metale alternatif olarak sıklıkla kullanılırlar. Bu yeni uygulamalar sayesinde, aracın toplam ağırlığında bir azalma görülür. Ağırlıkta % 10'luk bir azalma, yakıt verimliliğinde % 3 ila % 7'lik bir iyileşme sağlar [4].

Pazar talebinin bir sonucu olarak artan plastik malzeme tüketimi, pek çok avantajının yanı sıra çevreyi olumsuz etkileyen büyük hacimli atık plastik malzemeleri de beraberinde getirmektedir. Plastik malzemeler doğada kolay bozunmadığından, plastiklerin parçalanması uzun bir zaman alır (yüzlerce yıla kadar) ve atık plastiklerin toplanmasında yer sorunları yaratır [5]. Biyolojik olarak parçalanamayan bu atığın birikmesi ciddi ekolojik sorunlara yol açmıştır. Son yarım yüzyılda plastik kullanımının 20 kat arttığı ve her yıl denizlerimize yaklaşık 12 milyon ton plastiğin atıldığı raporlanmaktadır. Hatta uzmanlara göre, dünyamız bu şekilde plastik atıklarla kirletilmeye devam edilirse 2050 yılında denizlerde plastik atıkların deniz canlılarından daha fazla olacağı tahmin edilmektedir. Bu veriler her dakika için bir kamyon dolusu plastiğin denizlere atılması demektir. Öyle ki; 2015 itibarı ile dünyada yaşayan her kişi başına 1 tondan fazla plastik üretildiği araştırmalar sonucunda ortaya konmuştur. 2016 yılı plastik sektörü raporuna göre plastiklerin sadece %9'u geri dönüştürülmüş, %12'si yakılmış ve %79'u doğada plastik atık olarak kalmıştır. Plastik atıklardan %12'lik kısmının yakılması sonucu ortaya çıkan zehirli gazlar hava kirliliğine neden olmakta, insanlar ve hayvanların bu kirli havayı soluması, solunum yolu rahatsızlıklarına yol açmaktadır.

Geri dönüşüm, atık plastiklerin çevre üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmak ve kaynakların en verimli şekilde kullanımını teşvik etmek için en etkili yöntemlerden biridir. Otomotiv sektöründe uygulanan plastik malzemelerin geri dönüşüm süreci, çok miktarda plastik malzemenin kullanıldığı bu sektör için oldukça önemlidir. Avrupa direktiflerine göre, araç başına kullanılan malzemenin ağırlık olarak en az % 95'i yeniden kullanılmalı veya geri kazanılmalıdır [6]. Bununla birlikte, Amerikan Endüstrisinde de otomobiller, geri dönüşüm konusunda en değerli ürün sayılmaktadır. Sadece bir otomobil için

160 kg plastik malzeme kullanılır. Bu, plastik malzemelerin geri dönüşümünün otomobil endüstrisi için ekonomik ve aynı zamanda çevresel davranış açısından ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Geri dönüşüm merkezlerinin en önemli sorunu genellikle yeterli geri dönüşüm malzemesinin (atık) nasıl bulunacağıdır. Oysa otomotiv endüstrisinde kullanılan plastik miktarların yüksek orana sahip olması, geri dönüşüm endüstrinin yeterli malzemeyi elde etmesine olanak vermektedir. Ayrıca geri dönüştürülmüş malzemelerin otomobil endüstrisinde kullanılması geri dönüşüm merkezlerinin bir diğer sorunu olan geri dönüştürülmüş malzemelerin pazarlanması sorununu da çözecektir. Böylelikle otomotiv sektörü hem hammaddeyi geri dönüşüm pazarına verecek hem de geri dönüştürülmüş ürünleri bu pazardan alarak kullanacaktır [7].

Bu geri dönüşüm sürecinde, en yaygın yöntem, malzemenin öğütülmesinden elde edilen granülün yeniden kullanılmasından oluşan mekanik geri dönüşümdür. Termal ve kimyasal geri dönüşüm gibi farklı yaklaşımlar ise, liflerin ve matrisin organik maddeler şeklinde geri kazanılmasına izin verirken mekanik geri dönüşüme göre daha yüksek enerji tüketimine sebep olmaktadır [8]. Mekanik yeniden işleme yoluyla kolayca geri dönüştürülebilir olan termoplastik polimerler, gerekli özellikleri sağlayabildikleri takdirde geri dönüştürülmüş mühendislik malzemeleri olarak yaygın bir kabul görebilmektedirler. Ancak, polimer molekülleri mekanik işleme sırasında kolayca termal, oksidatif ve mekanik bozunmaya maruz kalırlar. Özellikle, elyaf takviyeli termoplastiklerde öğütme ve ardından gelen işlemlerden kaynaklanan elyaf kırılması gibi bazı sorunlarla da karşılaşılmaktadır. Elyaf takviyeli termoplastikler arasından poliamidler üzerine yeniden işlemenin mekanik özelliklerdeki etkisini incelemeye yönelik pek çok akademik çalışma yapılmıştır. Eriksson ve arkadaşları, ağırlıkça % 30 cam elyaf takviyeli poliamid 6.6 işlenmemiş malzeme numunelerini (PA 6.6 GF 30) fabrika içi çoklu yeniden işleme göndererek; numunelerin öğütülmesi ve ardından geri dönüştürülmüş granüllerin enjeksiyonla kalıplanmasının gerilme ve darbe dayanımı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Tesis içi geri dönüşüm ile, termal oksidasyon veya safsızlık varlığı gibi diğer parametreler hariç tutulmuştur. Bu çalışma, birbirini izleyen enjeksiyonlu kalıplama işlemlerinin elyaf kırılmasına neden olduğunu

göstermiştir. İşlem görmemiş malzeme ile çoklu yeniden işleme tabii tutulmuş malzeme karşılaştırıldığında; gerilme mukavemetinde % 8 azalma olurken ortalama elyaf uzunluğunda % 23 azalma meydana gelmiştir. Ayrıca, lif uzunluğu dağılımı ile gerilme mukavemeti arasındaki ilişkiler de analiz edilmiştir [9-10]. Mekanik olarak geri dönüştürülmüş poliamid 6.6 granüllerini farklı oranlarda işlem görmemiş poliamid 66'ya katarak elde ettikleri test numunelerinde Bernasconi ve arkadaşları, benzer denseysel çalışmalar yapmışlardır. Yeniden işlenmiş malzeme içeriğinin artması ile hem elastik modülünde hem de gerilme mukavemetinde bir azalma görülürken, kırılma anındaki gerilimin arttığı saptanmıştır. Gerilme özelliklerinin değişiminin esas olarak enjeksiyonlu kalıplama sırasında meydana gelen elyaf kısalmasına bağlı olduğu sonucuna varılmıştır [11]. Lozano-González ve arkadaşları da; poliamid 6 özelliklerinde önemli bir kayıp olmadan kaç kez geri dönüştürmenin mümkün olabileceğini çalışmalarında göstermişlerdir. Bu çalışmada enjeksiyon kalıplama yoluyla gerçekleştirilen çoklu geri dönüşüm işlemi sonuncunda elde edilmiş poliamid 6 numunelerinde dönüşüm sayısının artışına bağlı olarak mekanik ve morfolojik özelliklerde %10-15 oranında değişimlerin olduğu ortaya konmuştur [12].

Bu tez çalışmasında, otomotiv sektöründe yaygın olarak kullanılan ve ağırlıkça %30 oranında cam elyaf içeren ticari adı PA6.6 GF30 olarak bilinen poliamid 66'nın geri dönüşüm işlemleri gerçekleştirilerek tekrar kullanıma uygunluğu araştırılacaktır. Bu kapsamda; PA6.6 GF30'un şekillendirilmesi sırasında enjeksiyon prosesinde ortaya çıkan atıklar belirli oranlarda işlenmemiş malzemeye katılarak çoklu geri dönüşüm prosesine katılacaktır. Bu prosesler sonucunda elde edilen numunelerin yapısal, mekanik, termal ve morfolojik özellikleri incelenerek geri dönüştürülmüş malzemenin kullanım oranı ve geri dönüştürülebilirlik sayısı belirlenecektir. Böylece, otomotiv sektörünün önemli bir malzemesi olan cam elyaf katkılı PA6.6 mühendislik termoplastiğinin tekrar kullanım potansiyelinin proses şartları ortaya çıkarılarak, bu sektörde kullanımının yaygınlaştırılmasına katkı sağlanmış olunacaktır.

1.2 Tezin Amacı

Otomotiv sektöründe son zamanlarda kullanım oranında hızlı artış gösteren PA6.6, her yıl doğaya bırakılan 350 milyon ton atık plastiklerin başında gelen malzemelerden biridir. Uğradıkları ısıl işlem prosesiyle eriyik hale gelip ısının düşürülmesiyle tekrar katı hale dönebilen PA6.6, bu özelliğiyle tekrar tekrar şekillendirilebilen bir mühendislik termoplastiğidir. Bu geri dönüştürülebilir özelliği ile PA 6.6'nın tekrar geri kullanımı; enerji, çevre, sağlık ve ekonomi alanlarına katkı sağlayacak bir çok akademik araştırmaya konu olmakla birlikte endüstriyel olarak da büyük bir ilgiye sahiptir. PA6.6'nın geri dönüşümü sırasında uygulanan ısıl işlemler, ısıl yaşlanmaya neden olarak mekanik özelliklerinde kayıplara yol açmaktadır. Atık PA6.6'nın kullanım oranının ve geri dönüştürülebilirlik sayısının mekanik özellikler kadar termal ve morfolojik özellikler üzerine de etkisi bulunmaktadır. Bu nedenle; geri dönüşüm proseslerinde atık PA6.6 malzemesinin geri dönüştürülebilirlilik oranının ve sayısının belirlenmesi gerekmektedir. Bu çalışmada çoklu geri dönüşüm prosesleri uygulanarak endüstride belli oranda atık cam elyaf katkılı PA6.6 kullanımının yaygınlaştırılması amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Ağırlıkça %30 cam elyaf takviyeli Poliamid 6.6 termoplastik malzemesinden üretilen ve otomobilin kaput altı bölgesinde motor bağlantı elemanı olarak kullanılan parçaların enjeksiyon ile kalıplama işlemi sırasında plastik enjeksiyon doğası gereği kullanıma uygun olmayan parçalar da beraberinde üretilmektedir. Bu çalışma, otomotiv sektörü için önemli bir mühendislik termoplastiği olan cam elyaf takviyeli PA6.6'nın işlem sırasında ortaya çıkan atıklarının otomotiv parçalarının üretiminde tekrar kullanılabilirliğini ve tekrar kullanılabilirlik sayısını araştırmak üzere tasarlanmıştır. Bu motivasyon ile oluşturulan hipotezler aşağıda sıralandığı gibidir:

- Enjeksiyon işlemi sırasında açığa çıkan atıkların geri dönüştürülebilirlik sayısında belirli bir sınır olmalıdır.
- Nihai ürünün özelliklerinin yüksek oranda korunabildiği şartları sağlayan geri dönüşüm prosesine katılan atık miktarı %20'nin üzerine çıkarılabilir.

2
TERMOPLASTİKLER

2.1 Termoplastik Malzemeler

Termoplastikler, oda sıcaklığında katı halde bulunan ısıtıldığında yumuşayan ve soğutulduğunda tekrar sertleşebilen bir plastik grubudur. Bu, termoplastikler için sürekli tekrarlanabilir bir özelliktir. Bu sayede termoplastikler tekrar tekrar ısıtılıp soğutularak kolayca şekillendirilebilirler. Bunun nedeni termoplastik malzemeler makromoleküler yapıda düzlemsel yapıya sahip olup ağ örgülü bir yapıya sahip değillerdir. Aralarında çok kuvvetli olmayan Van der Waals etkileşimine sahip olan polimer zincirleri tam anlamıyla mükemmel bir kristal yapı kuramadıkları için bunun yerine hem amorf hem de kristal yapıyı barındıran yarı kristaller oluştururlar. Yarı kristalin içindeki amorf yapı elastikiyet sağlarken kristal yapı da mukavemeti sağlar. Amorf ve yarı kristalin polimerler olmak üzere moleküler yapılarına göre ikiye ayrılan termoplastiklerin bu döngüsel değişim sırasında kimyasal özelliklerinde bir değişim gözlenmemektedir.

2.2 Termoplastiklerin Önemi

Termoplastikler, polimer malzemeler arasında birçok alanda en yaygın kullanılan polimer türlerinden biridir. Kullanımı çok eski tarihte başlamış olsa da kullanım oranının bu kadar çok yaygınlaşması özellikle sanayi devriminden sonra gerçekleşmiştir. Termoplastiklerin hafif oluşu, dayanıklılığı, maliyetlerinin düşük oluşu, işlenebilirlilik kolaylığı, tekrar tekrar kullanılabilir oluşu 20.yüzyıldan itibaren günümüze kadar çeşitliliğinin ve kullanım oranının artmasını sağlayan en önemli tercih nedenleridir.

2.3 Termoplastiklerin Özellikleri

Termoplastiklerin mekanik, fiziksel, reolojik ve termal özelliklerinde belirleyici en önemli faktör malzemenin morfolojik yapısıdır. Amorf ve yarı kristalin olarak ikiye ayrılan termoplastiklerde zincir yapısı içinde belli bir düzen olmayan ve her

bir zincir birbirinden bağımsız olarak matriks içinde hareket eden bir yapıya sahipse amorf yapı; hem matriks içinde belli bölgelerde düzenli dizilime sahip hem de amorf yapıya sahipse yari kristal yapı denir. Amorf ve yarı kristal bölgeler farklı mekanik ve termal özellikler göstermektedir. Termal analizlerde, amorf yapılar için tek bir sıcaklık değişkeni gözlenirken, yarı kristal yapılarda iki farklı sıcaklık gözlemlenir. Amorf malzemeler donma sıcaklığında moleküler hareketlilik göstermezler. Isıtıldıklarında polimer zincirleri birbirinden uzaklaşır ve belli bir sıcaklığa ulaştığında hareket etmeye başlar. Bu sıcaklığa camsı geçiş (Tg) sıcaklığı denir. Camsı geçiş sıcaklığına ulaşan bir amorf termoplastik camsı halden kauçuksu hale geçiş yaparak daha yumuşak ve esnek özellikler göstermektedir. Yarı kristal malzemelerde ise Tg değerinin gözlenmesinden sonra yumuşaklık kazanmakla birlikte ısıtmaya devam edildiğinde, yine belli bir sıcaklığa ulaşıldığında bu defa kristal yapılar dağılır ve malzeme eriyik hale gelir. İşte bu sıcaklığa da erime sıcaklığı (Tm) denir. Termoplastik malzemelerde dallanmış yapıların olması, kristallilik oranı ve moleküler ağırlıktaki değişimler malzemenin yüke bağlı uzama miktarı, tekrarlı yükteki davranışı ve sertlik gibi mekanik özelliklerinde, diğer taraftan ısıya bağlı termal, reolojik özelliklerinde ve genel olarak fiziksel davranışlarında büyük oranda değişiklilik göstermektedir [13, 14].

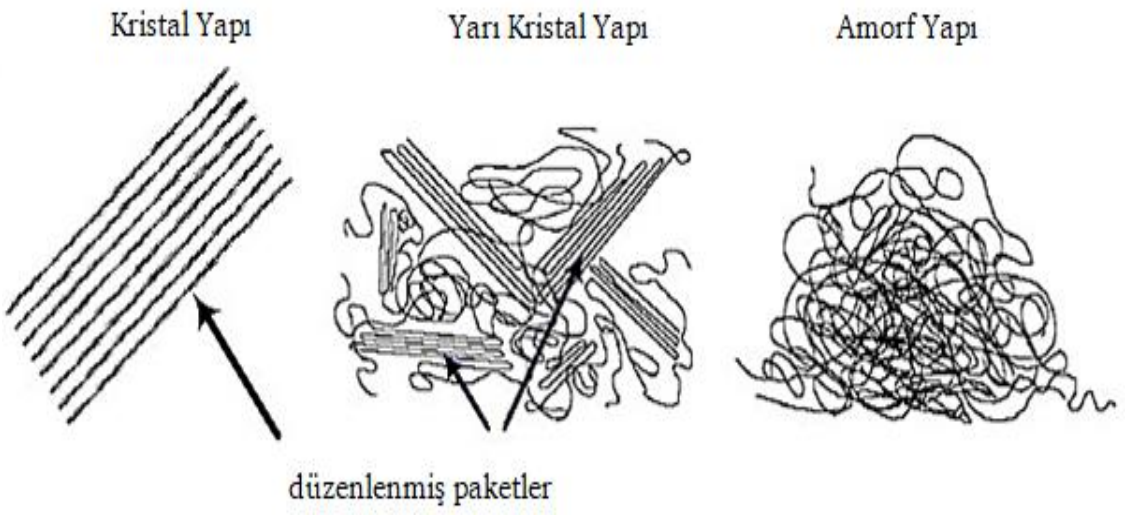
2.3.1 Fiziksel Özellikleri

Termoplastik polimerlerinin önemli fiziksel özelliklerinin değişiminde etkin rol oynayan malzemeye ait özellikler arasında kristalilik derecesi, moleküler ağırlık, reolojik ve viskoziteye bağlı akış en başta gelmektedir.

2.3.1.1 Termoplastiklerin Kristalinitesi

Polimer malzemelerde morfolojik yapı denilince akla amorf ve kristalin yapı gelmektedir. Fakat doğada mükemmel kristal yapıda bir polimer çeşidi bulunmamaktadır. Hem amorf hem de kristal faz bulunduran morfolojik yapıya ise yarı kristal yapı denmektedir. Bundan dolayı, termoplastik malzemeler morfolojik yapılarına göre amorf ve yarı kristal yapı olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Şekil 2.1'de amorf ve yarı kristal yapı gösterilmiştir. Amorf yapılarda zincirler hareket halinde bulunduklarından faklı konformasyon

hareketleri oluşmaktadır. Kristal yapılarda ise kristal hücreyi oluşturan makro-molekül zincirleri düzenli bir yapıya sahipti. Hem amorf hem de kristal yapı özelliklerine sahip yarı kristal bölgedeki kristal yapı oranı malzemenin fiziksel ve termal özelliklerini oldukça belirlemektedir. Buna kristalilik derecesi denmektedir. Lineer molekül zincirine sahip termoplastikler daha yüksek kristallanme göstermektedir. Amorf yapıdaki termoplastiklerin zincir üzerindeki dallanmalar ana zincirlerin birbirlerine yaklaşmasını engelledikleri için kristallenmeyi olumsuz etkilemekte ve bu nedenle yüksek basınçta kristallilik düşük olmaktadır.



Şekil 2.1 Kristal, yarı-kristal ve amorf yapının gösterimi

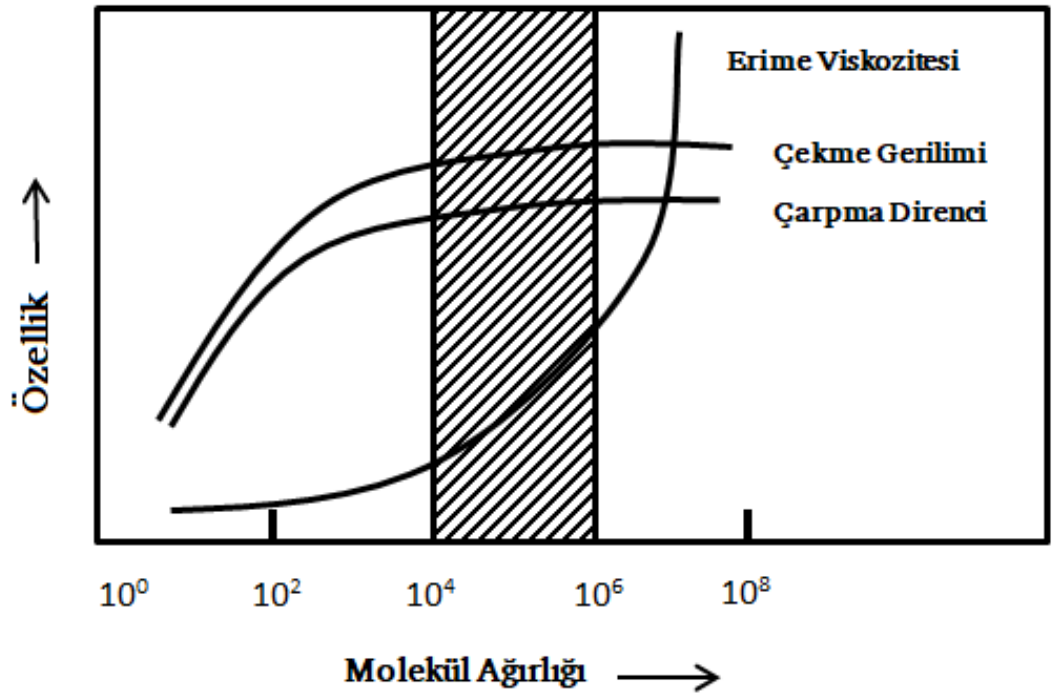
Termoplastiklerde kristallilik derecesi malzemenin fiziksel, termal, ve mekanik özellikler üzerinde güçlü bir etkisi bulunmaktadır. Amorf faz darbe enerjisini emmede daha etkiliyken kristal faz sertliği ve gerilme mukavemetini arttırma eğilimindedir [15]. Kristalliğin % 5-10 oranında olması durumunda malzeme esnekliğini korururken % 70-90 kristalliğe ulaşan bir malzeme oldukça sert ve rijit yapıdadır. Kristalilik genel olarak polimer yapısına ısıl ve mekaniksel dayanıklılık sağlamaktadır. Buna karşın polimerin çözünürlüğü, difüzyün, geçirgenlik, boyanabilirlik, plastikleştiriciyi kabul etme gibi özelliklerinde önemli şekilde azalmaya sebep olmaktadır. Akma noktasındaki gerilme mukavemeti kristallilik oranı arttıkça artmaktadır.

Polimer zincirlerinin birbirleri arasındaki etkileşimleri kristallenmeyi etkileyen faktörler arasındadır. Hidrojen bağları, polar etkileşimler gibi ikincil kuvvetler zincirler arası etkileşimleri arttırarak kristallenmeye yardımcı olmaktadır. Hidrojen bağları, poliamid ve çeşitlerinde kristaliteyi arttıran temel etkendir. Doğrusal polietilende zincirler arasında çekim kuvvetleri zayıf olduğu halde, zincirlerin sert olmaması yani esnek olması kristallenmeye yardım etmektedir. Yüksek yoğunluklu PE'de %90 oranında kristallenme sağlamışken düşük yoğunluklu PE'de kristallilik %40 oranındadır [16].

Polikarbonat (PC), polimetakrilat (PMMA), polisitren (PS) ve polivinilklorür (PVC) gibi molekül yapılarında rastgele dizilime sahip polimerler amorf yapılı termoplastiklere örnek gösterilirken poliamit (PA), polipropilen (PP), polietilen (PE) ve polietilen tereftalat (PET) makro moleküler ölçekte belirli bir düzene ve amorf faza gömülü kristal fazın bulunduğu molükül yapıya sahip polimerler yarı kristalin termoplastiklere başlıca örnek gösterilmektedir.

2.3.1.2 Termoplastiklerde Moleküler Ağırlık Özelliği

Moleküler ağırlık, başta termoplastiklerde olmak üzere tüm polimer malzemelerde malzemenin özelliklerini etkileyen ve endüstride doğrudan kullanım alanlarını belirleyen önemli bir kriterdir. İstenen fiizksel ve mekanik özelliklerin gösterilebilmesi için polimerlerin belli bir molekül ağırlığına sahip olması gerekmektedir. Molekül ağırlığı ne kadar düşükse, geçiş sıcaklığı, viskozite ve mekanik özellikler de o kadar düşük olur. Artan moleküler ağırlıkla beraber polimerler erimiş halde daha yüksek viskoziteye, yüksek mekanik ve fiziksel özelliklere sahip olur, bu da polimerin işlenmesini zorlaştırır [14]. Şekil 2.2'de görüldüğü gibi, molekül ağırlığının artışı ile polimerik yapının özellikleri (çekme gerilimi, çarpma direnci, erime ve yumuşama sıcaklıkları vb) önce hızla artar, sonra değişmez olur. Buna karşılık erime viskozitesi önce yavaş, daha sonra hızlı bir artış gösterir [17].



Şekil 2.2 Moleküler ağırlığın mekanik ve fiziksel özelliklere etkisi

2.3.1.3 Termoplastiklerin Viskoziteye Bağlı Akış Özellikleri

Termoplastikler şekillendirilebilmeleri için ısıtılıp eriyik hale getirilmesi gerekmektedir. Eriyik hale gelen plastik malzeme ekstrüzyon, enejksiyon gibi üretim uygulamaları kullanılarak basınç altında belli zaman sabitleriyle şekillendirilir. Bu nedenle termoplastik malzemelerin eriyik haldeki akış özelliğine ait bilgileri bilmek oldukça önemlidir.

Eriyik akış hızı, düşük moleküler ağırlığa karşılık gelen yüksek erime akış hızı ile dolaylı bir moleküler ağırlık ölçüsüdür. Aynı zamanda, eriyik akış hızı, malzemenin eriyik maddesinin basınç altında akma kabiliyetinin bir ölçüsüdür. Eriyik akış hızı, test koşullarında eriyiğin viskozitesiyle ters orantılıdır. Viskozite akışkanın akmaya karşı gösterdiği dirençtir. Termoplastikler, düşük sıcaklık ve yüksek deformasyon hızlarında elastik davranırken, yüksek sıcaklık ve düşük deformasyon hızlarında ise viskoz davranış gösterirler. Yani hem elastik hem de viskoz davranış gösterirler. Bu özellik viskoelastik olarak adlandırılırken plastiğin davranışı viskoelastisite olarak adlandırılır.

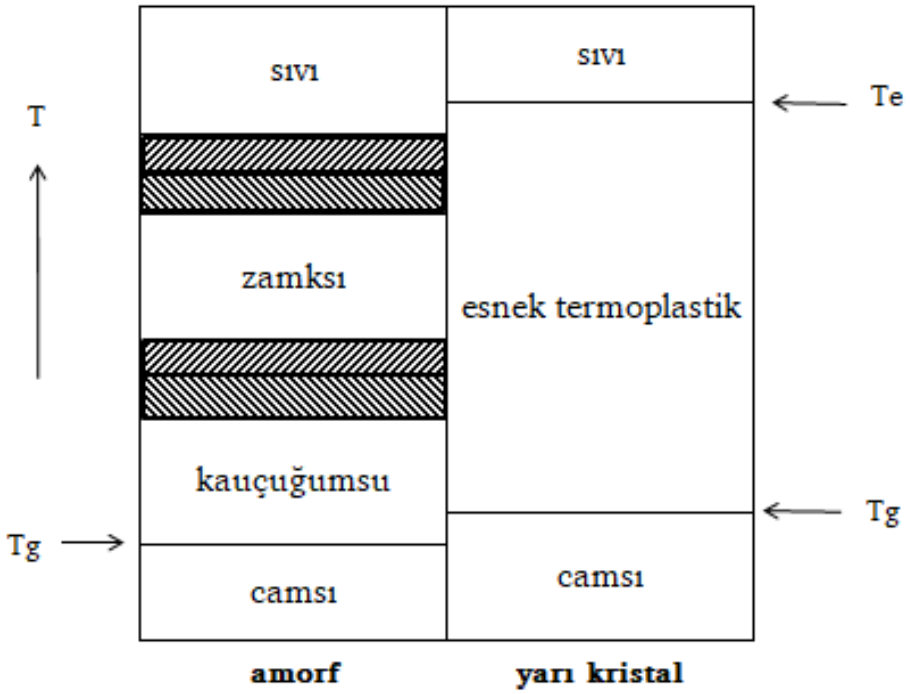
2.3.2 Termal Özellikleri

Termoplastikler ısıtıldığında veya soğutulduğunda hangi davranışı göstereceğini camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve erime sıcaklığı (Tm) belirlemektedir. Amorf termoplastikler sadece Tg geçişi gösterirken yarı kristalin termoplastikler Tm ve Tg geçişlerini göstermektedir.

Erimiş halde bir yarı kristalin termoplastik soğutulduğunda Tm sıcaklığının altında tam kristallenme göstermezler. Bir kısım amorf yapı içeren polikristalin bir kütle elde edilir [15]. Amorf termoplastikler ise soğutulduğunda kristallenme olmadan sadece molekül hareketleri yavaşlamış soğuk amorf yapı haline dönüşürler. Daha düşük sıcaklık değerine gelindiğinde hem yarı kristalin bölgelerdeki amorf yapı hem de sadece amorf yapıya sahip termoplastikler oldukça sert ve cam gibi kırılgan bir özellik gösterirler. Tg'nin altında atomlar titreşim, ötelenme gibi hareketlerini sürdürürken zincirler eğilip bükülme gibi hareketsel davranış gösteremezler.

Camsı geçiş, ısıtıldığında polimer zincirlerinin verilen ısıyı absorplayarak hareketlerini artırmaya başladıkları bir geçiştir. Tg'yi geçen termoplastiklerde amorf yapılı kısımlarda hereketlilik artar ve yumuşamaya başlayarak daha kauçuğumsu bir yapıya dönüşür. Yarı kristalin termoplastiklerin zincirleri kristal bölgelerin varlığından dolayı Tm değerine kadar tam anlamıyla birbirinden ayrılmaz ve malzemenin mukavemetini korumaya devam eder. Tg geçişi faz geçişi olarak adlandırılmazken Tm geçişi kristalin yapılara ait endotermik bir faz geçişidir. Isı absorplaması ile moleküller arasındaki kuvvetler etkisini yitirir ve moleküller birbirinin üzerinden kaymaya başlar. Polimerlerde bu geçiş bir sıcaklık aralığında gözlenir [15].

Tg ve Tm geçişi aynı zamanda termoplastik malzemelerin nerede kullanılacağını ve nasıl üretim koşullarında üretileceğini belirleyen önemli karakteristik özelliklerindendir. Şekil 2.3 amorf ve yarı kristal termoplastiklerin farklı sıcaklıklardaki termal davranışları göstermektedir.



Şekil 2.3 Amorf ve yarı kristal polimerlerin ısıl geçişlerdeki davranışları

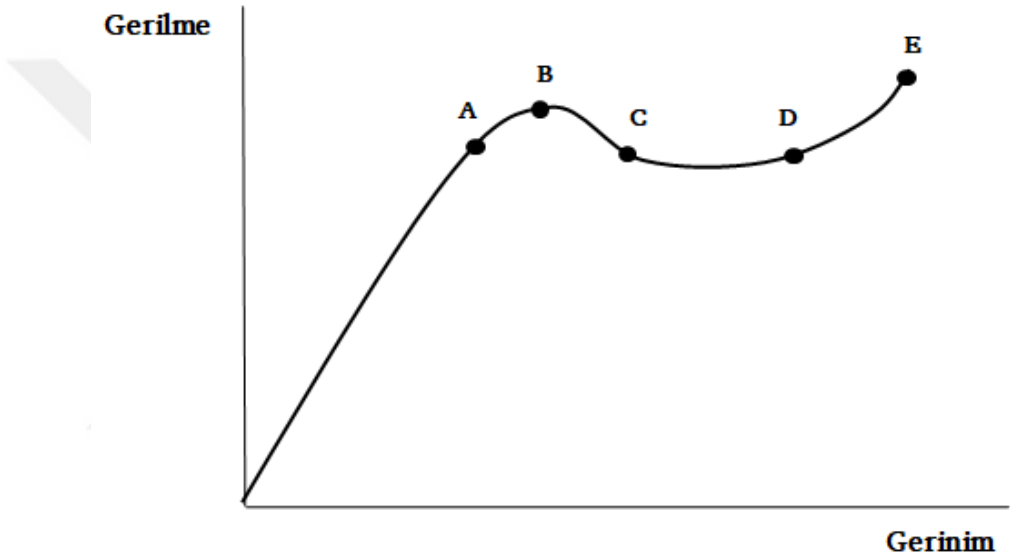
2.3.3 Mekanik Özellikleri

Termoplastiklerin mekanik davranışı yük altında malzemede meydana gelen gerilme ve şekil değiştirmenin incelenmesi esasına dayanmaktadır. Mekanik özellikler; elastisite modülü, çekme dayanımı, kopma uzaması, sürünme özelliği, tekrarlı yüke bağlı dinamik özellikler ve darbe dayanımı üzerinden incelenmektedir. Amorf – yarı kristalin gibi yapısal özelliklerine; sıcaklık ve şekil değiştirme hızı gibi termal değişimlerideki davranışına; yük altında göstermiş olduğu visko-elastik davranışına göre mekanik özelliklerde değişiklik görülmektedir. Diğer taraftan proses koşulları, sıcaklık, basınç, nem gibi çevresel faktörler de mekanik özellikleri oldukça etikelemektedir.

2.3.3.1 Termoplastiklerin Gerilme – Gerinim Davranışı

Termoplastik malzemelerde mekanik özellikler gözlemlenirken yüke bağlı gerilim ve gerinim oranları esas alınmaktadır. Bu işlem, malzemenin sabit hızla çekilmesi sırasında açığa çıkan kuvvetin sürekli olarak ölçülmesi ile gerçekleştirilir [18].

Yarı kristal termoplastiklerin gerilme gerinim eğirisi Şekil 2.4'de gösterilmiştir. 0-A noktaları arasındaki doğru gerilme-gerinimin lineer olarak artış gösterdiği bölgedir. Bu doğrunun eğimi elastik modül değerini vermektedir. A-B noktaları arasında gerilmedeki artış gerinimin artmasına karşın azalma göstermektedir ve B noktasında en maksimum değerine ulaşmaktadır. Bu değer malzemenin akma değerini vermektedir. B-C arasında ise malzeme artık boyun vermeye başlamaktadır. C-D arasında gerilme gerinim nerdeyse eşittir ve uzama D noktasına kadar devam etmektedir. D-E arasında akmanın bitip gerilmenin hızlıca arttığı bölgedir. E noktasında artık malzemede kopma görülmektedir.

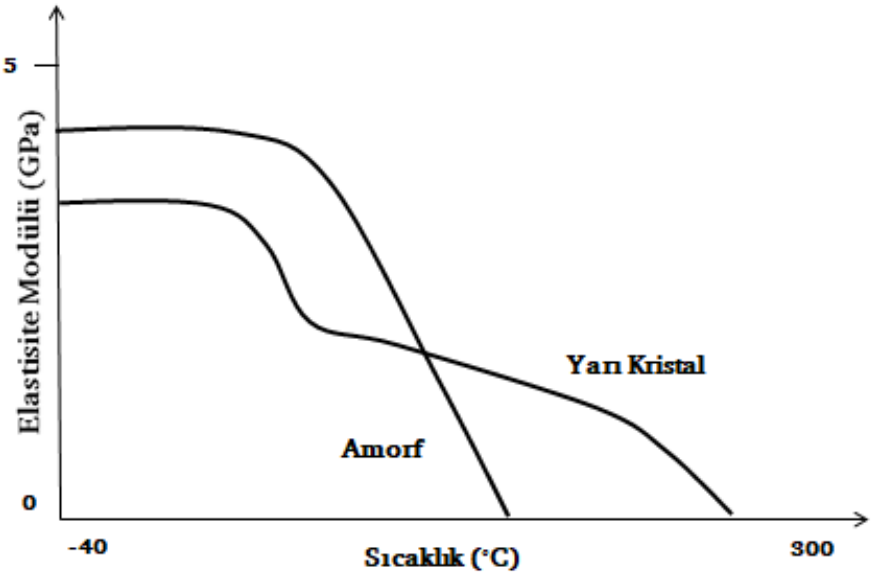


Şekil 2.4 Yarı kristal termoplastikklerin gerilim gerinim grafiği

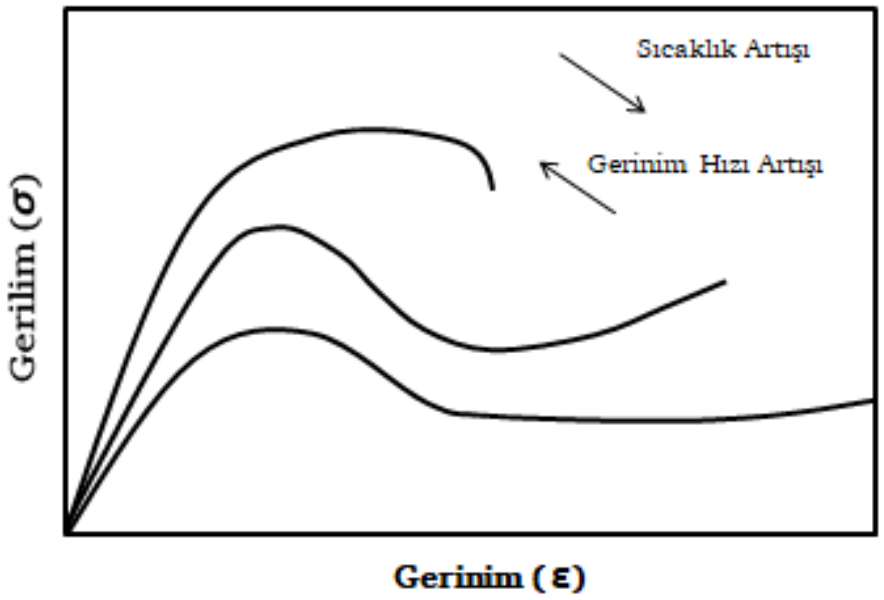
Amorf termoplastikler geniş bir sıcaklık aralığında kristal yapılı termoplastiklere göre daha tutarlı bir elastisite modülü göstermektedirler. Ancak camsı geçiş sıcaklığına yaklaşıldığında elastisite modülünde önemli bir düşüş görülmektedir. Buna karşılık yarı kristal polimerlerde camsı geçiş sıcaklığının altında elastisite modülü nispeten kararlıdır, ancak camsı geçiş sıcaklığı ile erime sıcaklığı arasında kalan sıcaklıklarda sabit bir azalma olduğu bilinmektedir [19]. Şekil 2.5 sıcaklığa bağlı amorf ve yarın kristalin yapıya sahip termoplastiklerin elastisite modülündeki değişimi göstermektedir.

Yüksek gerilme hızı ve yüksek sıcaklık polimerlerin mekaniksel özelliklerini etkilemektedir. Şekil 2.6'da görüldüğü üzere, sıcaklığın artması ile Van der

Waals etkileşimlerinin zayıflamasıyla Tg değerine yaklaşıldıkça daha yumuşak davranış gösteren termoplastiklerin çekme dayancının düştüğü görülmektedir. Gerinim hızı arttıkça da malzemedeki molekül hareketliliği kısıtlandığı için termoplastik malzeme yüksek gerilim değerine ulaşmaktadır. Gerinim hızı ($d\varepsilon/dt$), deformasyon miktarının zamana bağlı olarak artışını ifade etmektedir.



Şekil 2.5 Amorf ve yarı kristalin polimerlerde sıcaklığın elastisite modülüne etkisi



Şekil 2.6 Sıcaklık ve gerinim hızının gerilim-gerinime etkisi

2.3.3.2 Termoplastiklerin Darbe Direnci

Gerilme- uzama eğrisi altında kalan alan darbe direncinin bir ölçüsüdür. Darbe direnci, bir polimerin ani yükler altında kalıcı deformasyona girmeme özelliğine bağlıdır. Sünek davranış gösteren termoplastiklerin amorf bölgelerdeki geçişleri, sıcaklığa bağlı modül değerlerini önemli ölçüde değiştirmektedir.

Malzemeler, kırılmaya neden olmak için gerekli görülenin altında bir darbe enerjisi darbesine dayanabilirken bu enerji seviyesinde ikinci bir darbe kırılmaya neden olmak için yeterli olmaktadır. PC gibi amorf polimerler bu davranışa duyarlıyken, PA ve POM gibi yarı kristalli malzemeler genellikle tekrarlanan darbe yükleri altında iyi performans göstermektedir.

2.4 Termoplastiklerin Şekillendirme Yöntemleri

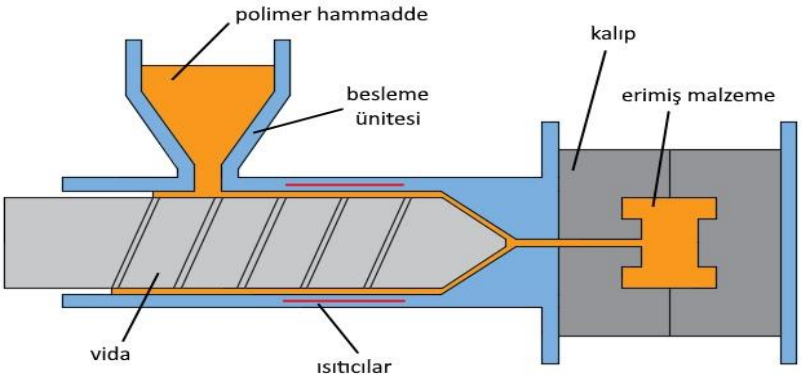
Termoplastik malzemelerin granül veya toz hale getirildikten sonra istenilen özellikteki ürün haline dönüşebilmesi için kullanılan çok çeşitli şekillendirme teknikleri bulunmaktadır. Kalıplama, plastik polimerlerin şekillendirilmesinde kullanılan en yaygın yöntemdir ve yüksek sıcaklıkta basınç yardımıyla kalıp boşluğuna plastik malzemenin doldurularak istenen şekli almasını sağlar. Kalıplama tekniklerinin en bilinenleri arasında enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon kalıplama, rotasyonal kalıplama ve şişirme kalıplama yer almaktadır.

2.4.1 Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi

Enjeksiyon kalıplama yöntemi termoplastik malzemlerde en çok tercih edilen kalıplama tekniklerinden biridir. Besleme ünitesindeki malzeme vidalı sistem yardımıyla kalıp boşluğuna itilir. Makinada bulunan ısıtıcılar ve vidanın dönme hareketi sayesinde malzeme eriyik hale getirilerek kalıbın şeklinin alması sağlanır. Basınç altındayken kalıpta bulunan soğutucu kanallar sayesinde malzeme kalıp boşluğundaki formuna göre şekillenerek katılaşır. Soğutma işleminin ardından kalıp açılır kalıptaki iticiler sayesinde parça kalıptan itilerek, ilgili ürün elde edilmiş olur.

Enjeksiyon kalıplama tekniği ile çok çeşitli şekillerde ve istenilen hassasiyetteki ölçülerde üç boyutlu ürün elde etmek mümkündür. Bu teknikte önemli olan dişi-

erkek kalıbın tasarımı ve gerekli fonksiyonel ekipmanların kalıp için imalat edilmesidir. Bundan dolayı yüksek maliyetlere ulaşılsa da otomasyon altında yüksek miktarlarda üretim yapılabilen etkin bir yöntemdir.



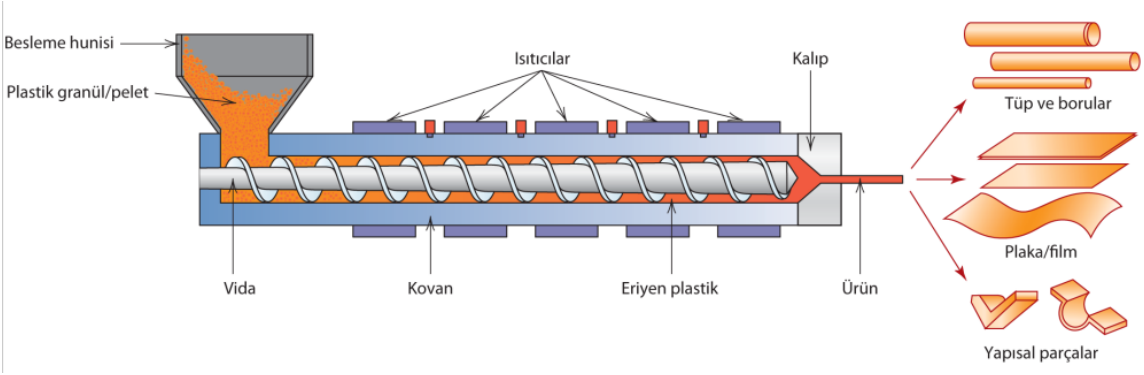
Şekil 2.7 Enjeksiyon kalıplama yöntemi

2.4.2 Ekstrüzyon Kalıplama Yöntemi

Ekstrüzyon bir metal bloğunun sıkıştırma vasıtasıyla daha küçük kesit alanına sahip kalıp boşluğundan akmaya zorlandığı bir plastik deformasyon prosesidir [20]. Plastik ürünlerin aynı kesitte, hassas ölçülerde ve istenilen uzunlukta elde edilmesini sağlayan makinelere ekstrüzyon makineleri denir. Bu makineler bazen kısaca ekstrüderler olarak da adlandırılmaktadır. Ekstrüzyon sürekli veya yarı sürekli yapılabilir. Bazı malzemelere sıcak çekme uygulanırken, bazılarına soğuk çekme uygulanır. Soğuk çekme, örneğin kuvvetli naylon flamentlerin üretilmesinde çok uygulanan bir tekniktir. Amorf düzendeki polimerik zincirler, soğuk çekme sonucu kristal bir düzenlenmeye girerek kuvvetli bir yapı kazanırlar [21].

Çalışma prensibine göre makina içinde yer alan vida yapısındaki mil sürekli dönerek besleme noktasından polimer malzemeyi alır. Milde sarılı olan rezistanslar ve sürekli dönme hareketi yapan mil yardımıyla polimer malzemeyi ısıtarak eriyik formuna getirir. Ekstrüdür çıkışından eriyik polimer malzemeyi kalıp boşluğuna iterek istenen kesit alanında form almasını sağlar. Malzeme bir sonraki aşamada soğutulma işlemine maruz bırakılarak son şeklini alması sağlanır. Bu şekillendirme tekniği ile boru, plaka gibi daha 2 boyuta yakın parça

formlarında şekillendirme yapılabilmektedir. Diğer tekniklere göre daha düşük maliyetli bir yöntemdir.

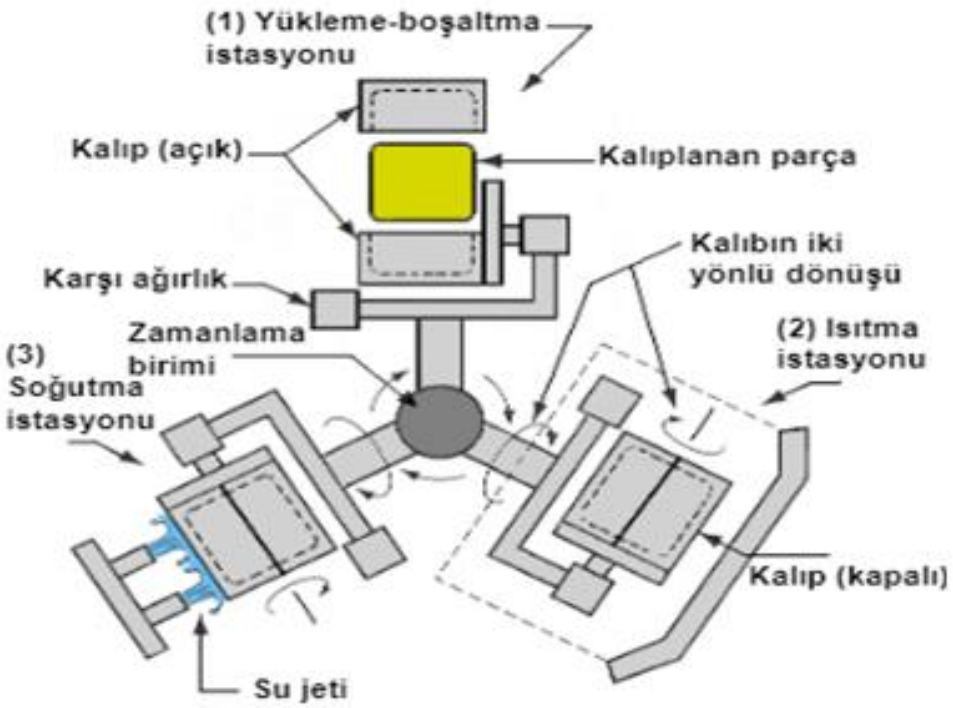


Şekil 2.8 Ekstrüzyon kalıplama yöntemi

2.4.3 Rotasyonal Kalıplama

Rotasyonal kalıplama yüksek sıcaklıklarda ve düşük basınçlarda yapılan ve genellikle büyük malzemelerin üretilmesinde kullanılan bir kalıplama yöntemidir. Bu teknikte, eritilecek malzeme toz halinde bir kapa alınır. Kap kendi ekseninde döndürülmesine başlamasıyla birlikte kap ısıtılmaktadır. Döndürülmenin etkisi ile malzeme homojen bir şekilde kalıbın şeklini alır. Son olarak da parçanın kalıptan çıkarılabilmesi için kalıp soğutulur ve parça çıkarılır. Bu makinalarda en az 3 kalıp bulunur. İlk kalıp malzemenin yüklendiği, ikincisi ısıtıldığı ve üçüncüsünün ise soğutma ve boşaltma işlemlerini yapıldığı yerdir [22].

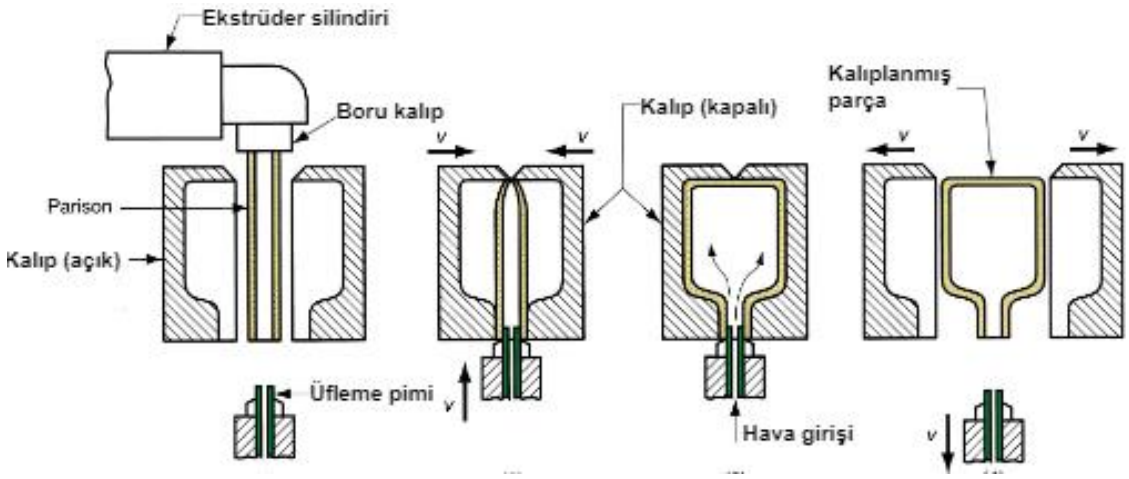
Rotasyonel kalıplama işlemi, diğer işlemler kullanılarak üretilmesi neredeyse imkansız olan dayanıklı, karmaşık içi boş ürünler üretme kabiliyeti ve daha düşük maliyetli olması nedeniyle diğer birçok plastik üretim işlemine göre tercih sebebi olmaktadır. Bu yöntemle en çok kullanılan termoplastik polietilendir. Diğer yaygın tekniklere göre en yavaş üretime sahip rotasyonal kalıpma tekniğidir.



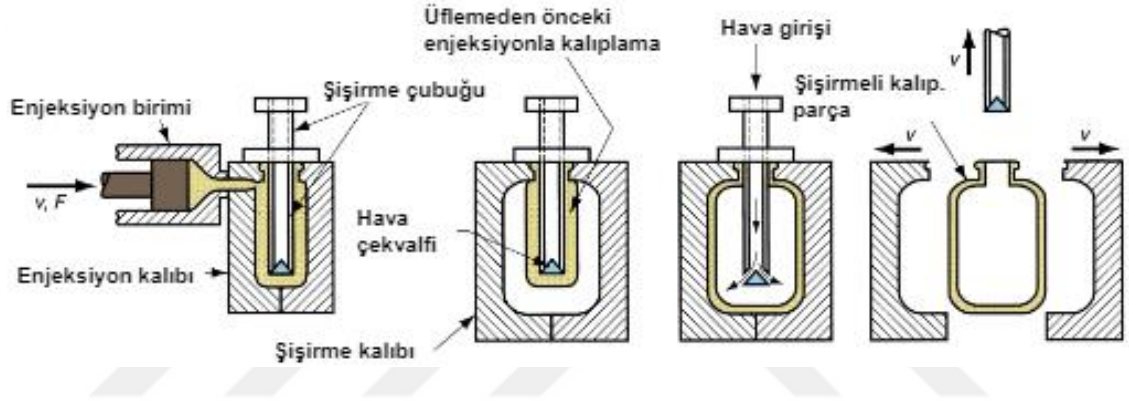
Şekil 2.9 Rotasyonal kalıplama yöntemi

2.4.4 Şişirme İle Kalıplama

Şişirme kalıplama ortası boş plastik ürünlerin elde edilmesinde kullanılan diğer yaygın şekillendirme tekniklerinden biridir. Ekstrüzyon, enjeksiyon ve gerdirme olmak üzere 3 farklı şişirme tekniği bulunmaktadır. Temel çalışma prensibi, poimer malzeme ilk önce eriyik ve parison denilen tüp şeklinde bir forma getirilip kalıp boşluğuna içinden hava üflemesiyle birlikte basınç yardımıyla kalıbın şeklini alması esasına dayanır. Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), polipropilen (PP), polivinilklorid (PVC), polietilen tereftalat (PET) bu teknikte en çok kullanılan termoplastiklerdir.



a) Ekstrüzyon ile şişirme yöntemi



b) Enjeksiyon ile şişirme yöntemi

Şekil 2.10 Şişirme ile kalıplama yöntemleri a) ekstrüzyon ile, b) enjeksiyon ile

2.5 Termoplastiklerin Kullanım Alanları

Termoplastik malzemelerin fiziksel, mekanik , termal özellikleri ve tekrar tekrar şekillendirilip kullanılabilir olması sayesinde endüstiyel alanda pek çok sektörde tercih edilen polimerler arasında yer almaktadır. Başlıca kullanım alanları; ambalaj, havacılık, elektrik-elektronik, medikal ve otomotiv sektörleridir.

2.5.1 Ambalaj Alanında Termoplastikler

Termoplastik polimerler paketleme için kullanıldığında hafif, güvenli ve hijyeniktir. Kullanım için son derece uygundur ve ayrıca korumaya yardımcı olmaktadır. Polipropilen levhalar, saklama kutuları ve klasörler için kullanılırken Poliamid 6 (PA6) , tıbbi ambalajlar için kullanılmaktadır.

2.5.2 Havacılık Alanında Termoplastikler

Termoplastik ve kompozit malzemeleri özellikle havacılık alanında kullanımı son zamanlarda oldukça artmaktadır. İmalat ve işlemedeki gelişmeler, hem imalatta hem de tasarımda büyük esneklik sağlamıştır.

Poliariletereterketon (PEEK), polifenilsülfon (PPSU), polieterimid (PEI) gibi havacılık sınıfı termoplastikler, ağırlığı azaltmak için güvenilir ve uygun maliyetli olması sayesinde oldukça yaygın kullanılmaktadır. Üstün korozyon ve yorulma direnci, çekme mukavemeti ve dayanıklılık özellikleri metalden daha iyi performans gösterdikleri için metalik bileşenlerin yerine birçok uygulamada ağırlık azaltmanın ötesinde avantaj sağlamaktadırlar.

Sert kimyasallara maruz kalmayı içeren havacılık uygulamaları için direnç çok önemlidir. Polifenilen sülfit (PPS) gibi termoplastiklerin yüksek kimyasal direnci, metallerin çözünmeye meyilli olduğu şiddetli kimyasal bir ortama daldırıldığında bile üstün direnç göstermektedirler. Aynı zamanda, PPS'nin boyutsal ve yoğunluk kararlılığı sayesinde uçağın iç ve dış parçaların üretiminde oldukça kullanımını yaygın hale getirmektedir.

Havacılık için bir diğer önemli özellik de korozyon direncidir. Bu, termoplastiklerin özellikle alüminyum ve çelikle karşılaştırıldığında üstün olduğu bir özelliğidir.

2.5.3 Elektrik-Elektronik Alanında Termoplastikler

Termoplastikler, optimum performans için gerekli kimyasal ve korozyon direncini sağlamakla birlikte elektrik yalıtımı için iyi termal dirence sahip polimerlerdir. Bu amaçla polistiren, polipropilen ve polivinil klorür elektrik sektöründe en yaygın kullanılan termoplastiklerdir. Uçak kabinlerinin aydınlatma sistemlerinde de termoplastikler kullanılmaktadır.

2.5.4 Medikal Alanında Termoplastikler

Bazı termoplastikler, onları çeşitli tıbbi, biyomedikal ve farmasötik uygulamalar için uygun kılan özelliklere sahiptir. Esneklik, dayanıklılık, düşük sürtünme, kimyasal ve biyolojik uyumluluk gibi ayırt edici özellikleri; tıbbi cihazlar, kateterler, şırınga uçları, ilaç şişesi kapakları, tüpler ve hortumlar gibi ürünler

için çok uygun olduğunu kanıtlamıştır. Birçok termoplastiğin tıbbi, biyomedikal ve farmasötik alan için değeri olmasına rağmen, dünya çapında sağlık profesyonellerinin güvendiği, en kolay kullanılan termoplastikleri başında ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (UHMW-PE) gelmektedir. UHMW-PE, yüksek darbe dayanımı, iyi aşınma direnci, mükemmel kimyasal direnç ve olağanüstü düşük sıcaklık özelliklerine sahip tıbbi sınıf bir plastiktir.

Polimetilmetakrilat (PMMA) genel adı olan akrilik, tıbbi cihazların ve göz içi lens implantları, kemik çimentosu ve kraniyal implantlar gibi tıbbi implantların üretiminde kullanılan diğer önemli bir tıbbi sınıf termoplastiktir.

2.5.5 Otomotiv Alanında Termoplastikler

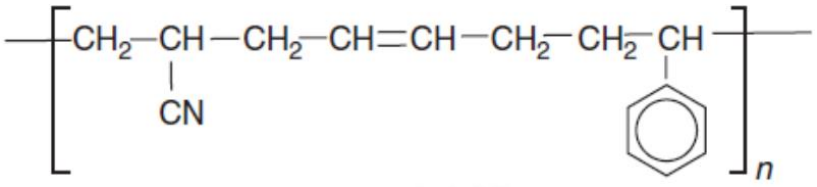
Termoplastikler otomotiv sektöründe çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Otomotiv kaporta parçaları, bazı motor parçaları, tavan, kapılar, kaput, gövde ve güverte kapakları, gösterge panelleri ve çarpışma esnasında mukavemet gerektiren araç parçaları bunlara örnek olarak gösterilebilir. Kolay şekil alma ve özgül mukavemetini yüksek olması nedeniyle termoplastik malzemeler sıklıkla kullanılmaktadır. Metal gibi diğer malzemelere göre daha hafif olmaları sayesinde aracın birçok yerinde yerini almaya devam etmektedir.

2.6 Otomotiv Sektöründe Kullanılan Termoplastikler

Otomotiv sektöründe kullanılan Akrilonitril Bütadien Stiren (ABS), Polietilen (PE), Polioksimetilen (POM), Polipropilen (PP), Polikarbonat (PC) ve Poliamid (PA) başlıca termoplastik malzemeler arasındadır.

2.6.1 Akrilonitril Bütadien Stiren

ABS, polibütadien içinde stiren ve akrilonitrilin polimerizasyonu ile elde edilen opak bir termoplastik malzemedir. Polistiren ve akrilonitrilin kısa zincirleri ile polibütadienin uzun zincirlerinin çapraz bağlanması sonucu saf polistirenden daha dayanıklı olan ABS plastiği oluşturulmuştur. Şekil 2.11 ABS malzemesinin kimyasal yapısını göstermektedir. Stiren plastiğe parlaklık ve iyi yüzey verirken bütadien düşük sıcaklıkta esnek olabilmeyi sağlamaktadır. ABS, −25 °C ve 60 °C arasında kullanılmaktadır.



Şekil 2.11 ABS kimyasal yapısı

ABS, Şekil 2.12'de gösterildiği gibi gösterge panelleri, hava kanalları, kapı panelleri gibi birçok otomotiv parçasında kullanılmaktadır. Isıya, kimyasallara ve darbelere karşı iyi direnç göstermektedir. İşlenmesi kolaydır ve diğer termoplastiklerden daha yüksek darbe dayanımına sahiptir. ABS ayrıca iyi bir yüzey kalitesine sahiptir ve çeşitli renklerde boyanabilmektedir. Bu, onu otomotiv parçalarında kullanım için çok yönlü bir malzeme yapmaktadır.

Modern bir aracın iç kısmında kullanılan parçaların çoğu, ısı veya güneş ışığı nedeniyle solmalarını veya çatlamalarını önlemek için ABS'den yapılmıştır. Genellikle ek sertlik ve dayanıklılık sunan cam elyafların takviye edilmesiyle ayrıca talep edilen mekanik özellikler karşılanmaktadır.



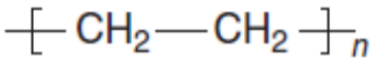
Şekil 2.12 Otomobil kapı paneli ve hava kanalı parçaları

2.6.2 Polietilen

PE, etilen monomerlerinin polimerizasyonu sonucu elde edilen ve en çok üretilen plastikler arasında yerini alan termoplastik bir malzemedir. Şekil 2.13 PE malzemesinin kimyasal yapısını göstermektedir. Moleküler ağırlık, kristal yapısı ve dallanma tipine göre çeşitlerine ayrılmaktadır. Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) olarak iki ana gruba ayrılmaktadır. Yoğun dallanma görülen polimerlerin kristal yapı oluşturmaları oldukça zordur bu sebeple LDPE, HDPE'ye göre daha düşük kristalliğe sahiptir.

Yüksek molekül ağırlığı, yoğunluk ve kristalleşme değerleri ile HDPE, LDPE'den daha tok, sert ve kimyasal olarak daha dayanıklıdır. Ayrıca düşük sıcaklıklarda mekanik olarak daha iyi sonuçlar verir.

HDPE için en yaygın otomotiv uygulamalarından bazıları Şekil 2.14'de gösterildiği gibi yakıt depoları, yağ karterleri, hava emme manifoldları ve drenaj sistemleri örnek olarak gösterilmektedir. HDPE, güvenilir performans ve uzun süreli dayanıklılık sağlayan birçok otomotiv uygulaması için de ideal bir malzemedir.



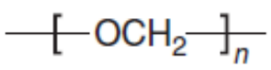
Şekil 2.13 PE kimyasal yapısı



Şekil 2.14 Otomobil emme manifold ve yağ karter parçaları

2.6.3 Polioksimetilen

Asetal poliasetal ve polyformaldehyde olarak bilinen Polioksimetilen, sertlik ve mükemmel boyutsal kararlılık gerektiren parçalarda kullanılan termoplastik bir malzemedir. Şekil 2.15 POM malzemesinin kimyasal yapısını göstermektedir. POM; yüksek kristalilik oranına, yüksek mukavemete ve yüksek rijitliğe sahiptir. POM parçaları aşınmaya karşı dirençlidir. Otomotiv pompaları, karbüratör bileşenleri, yağ boru hatları, güç valfleri, üst rulmanlar, motor dişlileri, kranklar, kollar, gösterge panelleri, pencere kaldırma cihazları, elektrik anahtarları, emniyet kemeri tokaları gibi otomobillerin farklı yerlerinde sıklıkla kullanılmaktadır.



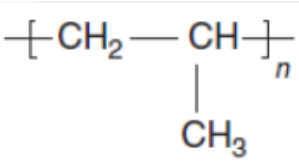
Şekil 2.15 POM kimyasal yapısı



Şekil 2.16 Otomobil emniyet kemer tokası ve rulman parçaları

2.6.4 Polipropilen

PP, propilen monomerlerinin polimerizasyonu sonucu elde edilen termoplastik bir malzemedir. Şekil 2.17 PP malzemesinin kimyasal yapısını göstermektedir. Kristal yapısı, LDPE ve HDPE arasında bir seviyeye sahiptir. Bununla beraber, LDPE'den daha az sert ve HDPE'den çok daha az gevrektir. Bu özellikler, PP'nin ABS gibi mühendislik plastiklerinin yerine kullanılmasına izin vermektedir.



Şekil 2.17 PP kimyasal yapısı

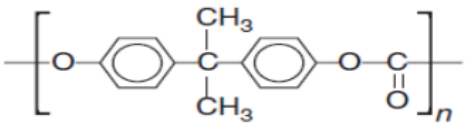
PP, otomotiv endüstrisinde çeşitli parçalar için yaygın olarak kullanılan uygun maliyetli bir plastiktir. Sert ve ısıya, kimyasallara ve korozyona karşı dayanıklı olması onu yüksek stresli uygulamalar için iyi bir seçim haline getirmektedir. Şekil 2.18'de gösterildiği gibi Far muhafazaları, arka lamba grupları, plaka çerçeveleri gibi aracın dış parçalarında; hava filtreleri, yağ filtreleri ve soğutma sıvısı depoları gibi kaput altı bileşenlerinde; orta konsollar, kapı panelleri, torpido gözü, hava yastıkları, tavan döşemeleri, emniyet kemerleri gibi aracın iç parçalarında kullanılmaktadır.



Şekil 2.18 Otomobil orta konsol ve tavan döşeme parçaları

2.6.5 Polikarbonat

Amorf zincir yapısına sahip Polikarbonat; düşük özgül ağırlıklı, yüksek performanslı bir termoplastik malzemedir. Yüksek darbe dayanımı, düşük nem kapma oranı, iyi ısı yalıtımı, ısıya karşı kararlılığı ve eriyik halde oksidatif kararlılığı ile önemli bir mühendilik plastiği olmasının yanı sıra kolay proses edilmesi ve işlenebirliliği sayesinde ticari polimerler arasında da yerini almıştır. Şekil 2.19 PC malzemesinin kimyasal yapısını göstermektedir.



Şekil 2.19 PC kimyasal yapısı

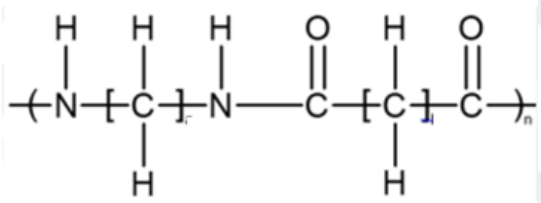
Otomotiv sektöründe uzun yıllardır kullanılmakta olan PC malzemelerinin yüzey yapısı oldukça pürüzsüz olup parlak görünüme sahiptir. Bu nedenle, otomobillerin görsel olarak en fazla göz önünde bulunan bölgelerinde ve pürüzsüz yüzey istenen kısımlarında genellikle kullanılmaktadır. Yüksek darbe dayanımları ve ışık geçirgenlikleri sayesinde ayrıca Şekil 2.20'de gösterildiği gibi far lenslerinde de PC malzemeler kullanılmaktadır.



Şekil 2.20 Otomobil farı

2.6.6 Poliamid

Yaygın olarak naylon diye adlandırılan PA, amid bağları tarafından bağlanmış monemerler için yari kristalin bir termoplastik malzemedir. Şekil 2.21 PA malzemesinin kimyasal yapısını göstermektedir. Mükemmel mekanik özellikleri, olağanüstü korozyon direnci, yağ direnci, ısı direnci ve yüksek elastisite modülü ile otomotiv sektöründe pek çok yerde PA malzemelerden üretilmiş parçaları görmek mümkündür. Enjeksiyon kalıplama uygulamalarında %60'tan fazla PA kullanılmaktadır. Bu kullanımın yaklaşık %55'i, radyatör uç tankları, filtre yuvaları, konnektörler, kablo bağları, emniyet kemeri bileşenleri, hava yastığı konteynerleri ve pedallar gibi otomobil endüstrisinde kullanılan parçaları kapsamaktadır [23].



Şekil 2.21 PA kimyasal yapısı

Cam elyaf gibi farklı takviye elemanları ile modifiye edilmiş PA'lar daha sert ve boyutsal stabilitenin yüksek ihtiyaç duyulan birçok yerinde metal parçanın yerini almış bulunmaktadır. Emme manifoldu, modifiye PA'nın otomobillerde en tipik uygulamasıdır. Ek olarak, Şekil 2.22'de gösterildiği gibi davlumbazlar, motor kaplama kapakları, silindir kapağı kapakları, silecekler, radyatör ızgaraları ve benzeri gibi diğer kuvvet bileşenleri en yaygın kullanılan diğer araç parçalarıdır.



Şekil 2.22 Otomobil davlumbaz ve soğutma sistemi bağlantı elemanı parçaları

3
POLİAMİD

Günlük hayatta “Naylon” olarak bilinen poliamidler; yüksek kristal yapıya sahip, bünyesinde amid grubu (-CO-NH-) bulunduran ve molekül ağırlığı yüksek lineer termoplastiklerdir.

1928'de DuPont de Nemours tarafından orijinal polimerik malzemelerin tasarımı üzerine kapsamlı bir araştırma programı yürütmek üzere işe alınan kimyager Wallace Hume Carothers, araştırma sırasında Poliamid 6.6 (PA6.6)’yı keşfetmiştir. 1939 yılında DuPont firması tarafından ‘Naylon’ ticari adı ile piyasada yerini almıştır [24]. Mucizevi lif olarak piyasaya sürülen ve naylon olarak tanıtılan poliamid lifleri ilk olarak bayan çoraplarının üretiminde kullanılmaya başlanmış olup, A.B.D.’nin II. Dünya savaşına girmesiyle birlikte daha çok savaş malzemesi şeklinde kullanılmıştır [25].

Poliamidler farklı elde edilme yöntemleri ile çok sayıda çeşide sahiptir. PA6, PA6.6, PA6.10, PA11 ve PA12 en bilinen poliamid malzemelerdir. Poliamidler; enjeksiyon, ekstrüzyon, rotasyon kalıplama ve şişirme yöntemleri ile şekillendirilmektedir.

Ticari olarak bulunabilen tüm poliamid esaslı termoplastikler arasında PA6.6 en yüksek ergime sıcaklığına sahip ve en dayanıklı olanıdır. PA6.6 otomotiv endüstrisinde dayanıklılığı, işlenebilirliği ve sıcaklığa karşı kimyasal direnci nedeniyle en çok kullanılan termoplastiktir. Poliamid esaslı termoplastiklerin otomotiv alanında yer aldığı parçalar dışında, PA6.6 yüksek sıcaklıklara ve sıvılara maruz kaldığı motor bölmelerinde de bulunmaktadır [26].

3.1 Poliamid Çeşitleri ve Sentez Yöntemleri

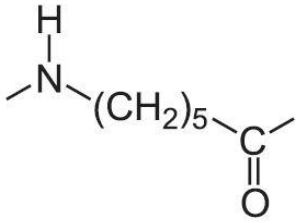
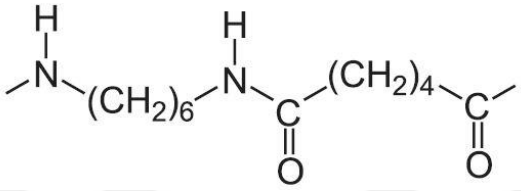
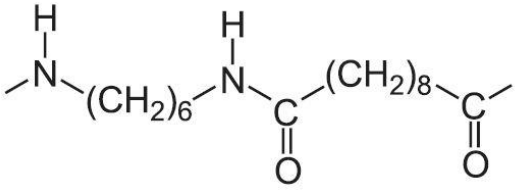
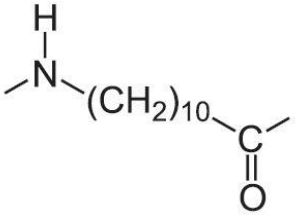
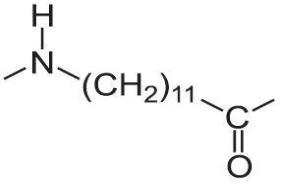
Poliamidler kimyasal yapı açısından; diamin/dibazik asitlere dayalı olan poliamidler (A-A/B–B tipi) ve aminoasitlere (laktam) dayalı olan poliamitler (A–B tipi) olmak üzere iki temel tipe ayrılabilmektedir [27]. Yapılarında bulunan karbon atomlarının sayısına göre poliamidler numaralandırma sistemi ile isimlendirillmektedir. A–B tipi poliamidler tek bir numara ile tanımlanırken iki çıkış maddesi kullanılarak sentezlenen A–A/B–B poliamidler iki sayıyla tanımlandırılmaktadır. Örneğin; PA 6, polikaprolaktamı [poli (**ω** -amino kaproik asit)] temsil ederken hekzametilen diamin ve adipik asitin kondenzasyonundan elde edilen PA 6.6'nın poli(hekzametilen adipamit) ilk numarası diamin içindeki karbon atomu sayısını ve ikincisi asitteki toplam karbon atom sayısını temsil etmektedir. Tablo 3.1 gösterildiği gibi lineer yapıya sahip poliamidler tekrar eden birimdeki karbon atomlarının sayısına dayanmaktadır.

PA6, PA6.6, PA6.10, PA11 ve PA12 en çok bilinen çitleri olsa da poliamidler oldukça fazla çeşide sahiptir. Bu çeşitliliğin nedeni farklı sentez yöntemleri ile elde edilişlerinden kaynaklanmaktadır. Polimerler genel olarak zincir (katılma) polimerizasyonu ve kondenzasyon (basamak) polimerizasyonu yöntemleri ile elde edilmektedir [28]. Kaprolaktam halka yapısının açılması ile elde edilen PA6'nın sentezi katılma polimerizasyonuna örnektir. Hekzametilen diaminin adipik asit ile kondenzasyon polimerizasyonu ile PA6.6 elde edilirken sabasik asit ile kondenzasyon polimerizasyonu sonucunda PA6.10 sentezlenmektedir. PA 11, yenilenebilir kaynaklardan (hint bitkileri) türetilen ve 11-amino undekanoik asidin polimerizasyonuyla üretilen, nadir bulunan biyo-bazlı bir mühendislik plastiğidir [29]. PA12 iki ayrı sentez yöntemine sahip olup birincisi bir amin ve bir karboksilik asit grubu ile iki işlevli bir monomer olan **ω** -aminolaurik asidin polikondenzasyonu, ikincisi laurolaktamın 260-300˚C'de halka açma polimerizasyonudur [30].

PA6 ile karşılaştırıldığında PA6.6 biraz daha az nem emme yeteneğine, daha yüksek modüle, daha iyi aşınma direncine, daha iyi kısa vadeli ısı direncine ve daha yüksek kristalinitiye sahiptir. PA6.10, PA6'dan daha düşük nem emme özelliğine sahip olurken çoğu çözücüye ve seyreltik mineral asitlere karşı iyi bir

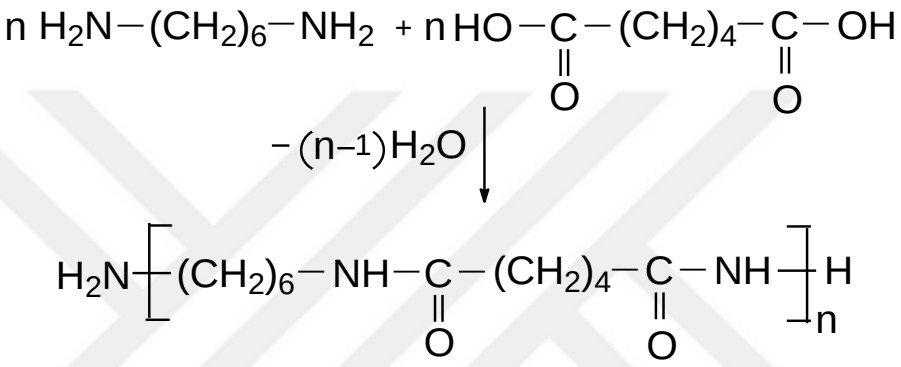
dirence sahiptir. PA12 ile karşılaştırıldığında PA11 daha düşük su emme özelliğine, daha yüksek mukavemete sahip olurken diğer poliamidlere göre daha makul UV direnç göstermektedir. PA11 ve PA12, PA6.6 göre daha maliyetli polimaid çeşitleridir.

Tablo 3.1 Poliamid çeşitlerine göre tekrar eden birim yapıları

Poliamid	Tekrar Eden Birim
6	
6.6	
6.10	
11	
12	

3.2 Poliamid 6.6 Sentezi ve Malzeme Özellikleri

PA6.6 altı karbonlu hekzametilen diamin ve altı karbonlu adipik asit monomerlerinin kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen, yüksek kristalinite oranına sahip yarı kristal bir termoplastik malzemedir. Şekil 3.1'de PA6.6'nın polimerizasyonu gösterilmiştir. Fonksiyonel grupları bulunan iki monemerin tepkimeye girme reaksiyonlarından farklı olarak polikondenzasyon reaksiyonlarında polimer zincirine katılan her bir molekül polimerizasyon ortamında birbirleri ile tepkimeye girerek zinciri büyütmektedirler.



Şekil 3.1 PA6.6 kondenzasyon polimerizasyonu

PA6.6 yüksek mekanik özellikler, iyi termal dayanım ile iyi tokluk özelliklerine sahiptirler. Kolay işlenebilme sayesinde PA6.6'nın kullanım oranı diğer malzemelere göre yüksektir. Yüksek aşınma dayanımı, yüksek rijitlik gibi özelliklere sahip olması ile birlikte hızlı kristallenme ve düşük eriyik viskozite özellikleri PA6.6 enjeksiyon prosesi ile kolaylıkla şekillendirilebilmektedir [31].

3.2.1 Mekanik ve Fiziksel Özellikleri

PA6.6 yarı kristal yapısına bağlı olarak yüksek çekme dayanımı, sertlik, mükemmel tokluk ve sınırlı elastik modülüne sahip bir termoplastiktir. Darbe ve gerilmelere karşı mükemmel direnç gösteren PA6.6, düşük sürtünme katsayısına sahip olduğu içim yük altında çalışılabilen malzemeler arasında yerini almaktadır. PA6.6 polimerine farklı fiberlerin ilave edilmesiyle daha yüksek mekanik özelliğe sahip polimer kompozit malzemeler elde edilmektedir. Bu kompozit malzemeler otomotiv sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır [32]. Tablo 3.2'de PA6.6'nın bazı mekanik özelliklerine yer verilmiştir.

Tüm bu avantajlara rağmen, çatlağa karşı direnci düşüktür. Karboksilik asit gruplarının bulunduğu polimerlerle harmanlanarak çatlağa karşı direnç kazanması sağlanabilmektedir [33]. Molekül ağırlığı, nem içeriği, sıcaklık ve katkı maddelerinin varlığı mekanik özelliklerinde olumlu ya da olumsuz etkiye neden olmaktadır. Takviye edici bir ajan eklenmesi PA6.6'nın mekanik özelliklerini oldukça arttırmaktadır [34].

Tablo 3.2 PA 6.6 Mekanik Özellikleri [32]

Mekanik Özellikler	**PA 66**
Yoğunluk(gr/cm^3)	1.13 - 1.15
Kopma mukavemeti (MPa)	66 - 86
Kopma uzaması (%)	30 - 300
Darbe mukavemeti(çentikli) (j/cm)	0.43 - 1.14
Elastik modülü (MPa)	1000 - 2800

PA6.6 polimerinin nem çektiği bilinmektedir. Kristalin bölgelerin oranı yüksek olması su molekülleri ile etkileşime girebilecek fonksiyonel grupların sayısının az olduğu anlamına gelmektedir. Yarı kristal yapıya sahip poliamidlerin amorf bölgelerinde Hidrojen bağları oluşabilmektedir. PA6.6 polimerinin, amorf bölgelerdeki hidrojen bağlanmasından kaynaklı su emilimi polimeri daha esnek hale getirerek bir miktar darbe dayanımı arttırılabilmektedir [34]. Darbe dayanımını arttırırken diğer mekanik özelliklerin etkilenmesine ve parçanın boyutsal olarak değişmesine de neden olmaktadır. Bundan dolayı, poliamidlere şekil vermeden önce nem absorsiyon özelliklerinden dolayı belirlenen zaman aralağında yaklaşık 85-90°C de kurutulmalıdırlar. Enjeksiyon ve ekstrüzyonla kolayca şekillendirilen poliamidlerde fazla nem bulunması halinde, mekanik özelliklerinin düşmesinin yanında üretilen parçaların yüzeylerinde de hatalar görülmektedir.

3.2.2 Termal Özellikleri

PA6.6 yaklaşık 255 ila 265°C arası yüksek ergime sıcaklığına sahip olduğu bilinmektedir. Yüksek ergime sıcaklığına sahip PA6.6 genellikle yüksek sıcaklık gerektiren çalışma alanlarına uygun bulunmaktadır. Yüksek erime noktasına sahip olması, zincirler ve kristal yapı arasında güçlü hidrojen bağlanmasının bir fonksiyonun sonucu yarı kristal yapısından kaynaklanmaktadır.

Poliamid 6.6'nın yapısında amorf bölgelerin bulunması yüksek sıcaklık nedeniyle mekanik ve fiziksel özelliklerinde değişimleri meydana getirmektedir. Isı stabilizatörleri gibi takviye elemanları, cam elyaf gibi katkı maddeleri gibi malzemeleriyle poliamidlere ısı stabilizasyonu ve dış etkenlere karşı dayanıklılık sağlanmaktadır.

3.2.3 Çevre Koşullarına Direnç Özellikleri

Genellikle PA6.6; yağlayıcılara, yakıtlara, hidrolik sıvılara, soğutucu akışkanlara, boyalara, temizleyici kimyasallara, alifatik ve aromatik çözücülere ve yüksek sıcaklıklarda çoğu diğer çözücülere de mükemmel direnç göstermektedirler [25]. Kimyasal çözücülere karşı dayanıklı olup, formik asit ve asetik asit gibİ asitlerde çözünmezler. Bununla birlikte, etanol gibi polar çözücüler tarafından yumuşatılmakta ve mineral asitlerin varlığında bozulmaktadır [35].

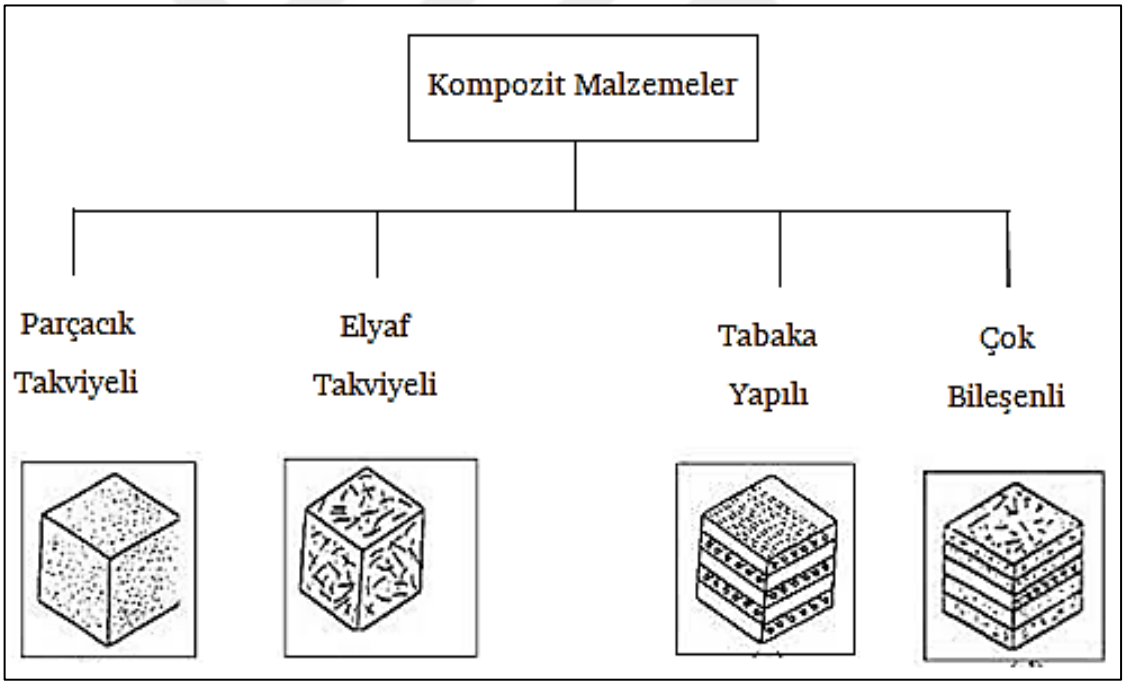
Poliamidlerin ışığa ve yüksek sıcaklıklarda hava oksidasyonuna duyarlı olduğu bilinmektedir. PA6.6 UV ışınlarına maruz kaldığında bozunabilmektedir. Ayrıca UV ışınları serbest radikal bir yaşlanma sürecine girdiğinden oksidasyona neden olmaktadır. Oksidasyon, NH grubunun karbon üzerinde serbest bir radikal oluşumuna ve bu da zincir reaksiyonlarında kesime neden olmaktadır. Bu durum polimerde sararmaya yol açan zincir reaksiyonları ile bir radikal grup oluşturmaktadır [34].

3.3. Poliamid 6.6 Esaslı Kompozit Malzemeler ve Takviye Elemanları

Belli özelliklerini iyileştirmek amacıyla iki veya daha fazla malzemenin aralarında bir arayüzey oluşturacak şekilde bir araya gelmesiyle oluşan malzemeye kompozit malzeme denilmektedir [36]. Kompozit malzemeler sayesinde malzeme dayanımda, tokluk değerinde, aşınma direncinde, ısıya bağlı

davranışlarında, korozyona karşı direncinde gibi pek çok özelliklerinde üstün iyileşmeler görülmektedir. Kompozit malzemelerin pek çok avantajının yanında dezavantajları da bulunmaktadır. Yeni bir malzeme üretilmesinden dolayı bu malzemelerin üretim maliyetinin yüksek olması, üretim süreçlerinin diğer malzemelere göre daha fazla zahmetli ve uzun süre alması kompozit malzemelerin dezavantajlarıdır.

Kompozit malzemeler, yapıyı oluşturan diğer malzemelerin bir arada tutulmasını ve istenilen formu almasını sağlamakla görevli matris fazından ve bu fazda dağılmış olarak bulunan, istenen özelliklerin iyileşmesini sağlayan takviye elemanlarından meydana gelmektedir. Matris malzemesine göre kompozitler polimer matrisli, seramik matrisli ve metal matrisli kompozitler olarak üçe ayrılmaktadır. Kompozitlere üstün özellik kazandıran takive elemanlarına göre kompozitler Şekil 3.2'de olduğu gibi sınıflandırılmaktadır:



Şekil 3.2 Polimer matrisli kompozitlerde takviye elemanları [37]

3.3.1 Tanecik Takviyeli Kompozitler

Matris malzeme içerisine takviye malzemesinin partiküller halinde yerleştirilmesi ile meydana gelen yapılardır. Polimer matris içerisinde genellikle metal ve

seramik parçacıkların kullanılması tercih edilmektedir. Metal parçacıkların kullanılması ısıl ve elektriksel iletkenliği sağlamaktadır. Al_2O_3 , SiC ve TiB_2 gibi seramik esaslı takviye elemanları, malzemede sertliğin artmasında ve parçacıkların hacminden kaynaklı malzemede viskoziteyi arttırmada görev almaktadır. Lalit ve arkadaşının yaptığı çalışmaya göre, PA6.6'ya alümina mikropartiküllerinin eklenmesiyle aşınma oranının azaldığı ve en düşük aşınmanın ağırlıkça %2 Al_2O_3 – PA 6.6 kompozit tarafından sergilendiği gösterilmektedir. Çekme mukavemeti, gerilme modülü, eğilme mukavemeti, eğilme modülü, basınç mukavemeti ve darbe mukavemeti gibi mekanik özellikler, mikro alüminanın ağırlıkça %6'sına kadar olan artışla arttığı da vurgulanmaktadır [38]. Tanecik takviyeli kompozit malzemeler elyaf takviyeli malzemelere göre daha kolay üretilir ve daha ekonomiktir.

3.3.2 Tabaka Yapı Takviyeli Kompozitler

Farklı özellikteki tabakaların bir araya getirilip üretilmesi ile oluşan kompozitlere denir. Tabakalı kompozit yapı, en eski ve en yaygın kullanım alanına sahip olanıdır. Polimer levha, cam levha kombinasyonu en yaygın kullanılan tabakaların arasında yer almaktadır. Farklı elyaf yönlenmelerine sahip tabakaların bileşimi ile çok yüksek mukavemet değerleri elde edilirken ısıya ve neme karşı dayanımın da artması sağlanmaktadır. Farklı boyut ve konsantrasyonlarda 2D katmanlı ZrP nano levha içeren PA6.6 nanokompozitlerinin mekanik ve tribolojik özellikleri, Haoyang ve arkadaşları tarafından sistematik olarak araştırılmıştır. Yapılan çalışmaya göre hem çekme hem de aşınma testi sonuçları, büyük boyutlu 12M ZrP nano levha içeren PA6.6 nanokompozitlerinin, küçük boyutlu 3M ZrP'den daha iyi bir mekanik ve aşınma önleyici performans sağladığı bulunmuştur [39].

3.3.3 Karma Yapı Takviyeli Kompozitler

Karma kompozit; kompozit malzeme ile birden çok takviye elemanını içeren kompozit malzemelerdir. Bu tip kompozitlere melez (hibrid) kompozit malzemeler de denmektedir. Bu malzeme grubu, yeni tip kompozit malzemelerin geliştirilmesine uygun bir gruptur. Tek bileşenli kompozit malzemelere göre farklı iyi özelliklerin birleştirilmesi ile daha üstün özellikli kompozitler elde

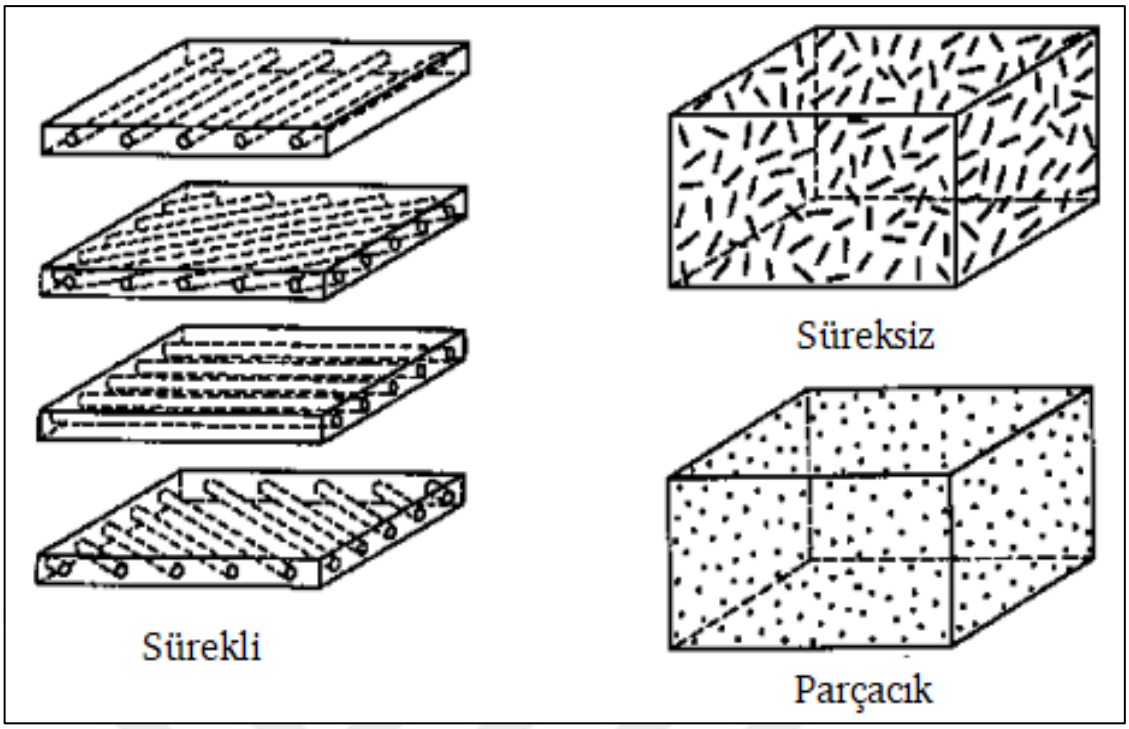
edilebilmektedir. Karbon ve cam elyaf takviyeli polimer esaslı kompozit bu grubun en bilinen uygulamaları arasındadır. Yapılan bir araştırmada cam boncuk takviyeli, cam fiber takviyeli ve hibrit cam boncuk/elyaf takviyeli PA 6.6 polimer kompozitlerin mekanik özellikleri ve işlenebilirliği analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, üretilen numuneler arasında dayanıklılık için 127 MPa ve elastisite modülü için 7470 MPa ile PA6.6 + %20 GF + %10 GB numunesinde en iyi mekanik özellikler elde edilmiştir [40].

3.3.4 Elyaf Takviyeli Kompozitler

Çekme, eğilme, çarpma dayanımları düşük değerlere sahip olan kırılgan matris malzemelerinin zayıf özelliklerinin iyileştirilmesi ve malzemenin tokluk ve sünekliğinin arttırılması gibi amaçlarla elyaf takviyeli polimer kompozitler elde edilmektedir. Elyaf takviyeli kompozit malzemelerin mekanik özellikleri oldukça yüksektir. Bu malzemelerde korozyon söz konusu değildir ve malzeme yorulması daha yavaş ilerlemektedir. Ancak karmaşık üretim prosesleri, takviye elemanı maliyetinin yüksek olması, üretilen kompozit malzemenin anizotropik özellik göstermesi elyaf takviyeli kompozit malzemelerin endüstriyel kullanımını sınırlandırmaktadır [41, 42].

Kompozit malzemelerde elyaf yönlenmesinin ayarlanması, uygun boy-çap oranının belirlenmesi, elyaf şekli ve matrisin elyafı iyi bir şekilde ıslatması gibi kriterler kompozit malzemelerin özelliklerini belirleyen önemli faktörlerdir. Şekil 3.3'de gösterildiği gibi elyaflar şekillerine göre sürekli, süreksiz ve parçacıklı olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır.

Polimer matrisli kompozitlerde en çok kullanılan elyaf çeşitleri cam elyaflar, karbon elyaflar ve aramidlerdir.



Şekil 3.3 Kompozit içindeki şekillerine göre elyaflar

3.3.4.1 Karbon Elyaflar

PA 6.6 matrisli polimer kompozitlerde kullanımı en bilinenler arasında yer alan elyaflardan biri de karbon elyaflardır. Karbon elyaflar ısıl işlem uygulandığında elyafların karbonlaşması ile grafit elyaflar elde edilmektedir. Karbon elyaf günümüzde grafit elyaf olarak da tanımlandırılmaktadır.

Üretimleri pahalı olsa da ticari olarak üretilen en yüksek mekanik değerlere ulaşmış karbon elyaf 650 GPa elastisite modülüne ve 4000 MPa çekme dayanımına sahiptir. Kompozit malzemeye sertlik, korozyon dayanımı, yüksek sıcaklık dayanımı ile yüksek mukavemet sağlamakla birlikte karbon elyaflar çok iyi elektrik iletkenlik özelliğine de sahiptirler. Zainal Arifin ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, kısa karbon liflerinin PA6.6 matrisine dahil edilmesi ile tüm sıcaklıklarda kesme depolama modülünde bir artış gözlemlenmiş olup özellikle yüksek sıcaklıklarda iyi sertleştirme etkileri elde edilmiştir. Karbon liflerinin varlığı, higrotermal yaşlanmanın PA6.6'nın dinamik özellikleri üzerindeki etkisini azalttığı tespit edilmiştir [43].

3.3.4.2. Aramid Elyaflar

Aramid elyaflar ilk başlarda takviye elemanı olarak kullanılmaya başlanılsa da zamanla yüksek mukavemet, yüksek sertlik ve hafiflik özellikleri sayesinde kompozit malzemelerin geliştirilmesinde kullanılmaya başlanmıştır. Sıcaklığın artması ile sürünme dayanımları yükselirken basma dayanımları düşüktür. Isıtıldıkça kısalmaları aramid elyafların kullanımının yaygınlaşmasında bir kısıttır. Aramid elyaflar cam elyafa göre daha rijit ve hafiftir. Ayrıca, cam elyaf dışındaki diğer elyaf türlerinden daha az maliyete sahiptir. Özellikle havacılık sanayinde uçak imalatında, düşük basma dayanımına sahip karbon elyaflarla birlikte hibrid kompozit olarak kullanılarak aramid elyaflar iyileştirilmektedir [44]. Lucas ve arkadaşlarının çalışmasında PA6.6 matrislerinde p-aramid elyaf endüstriyel atığının takviye dolgu maddesi olarak yeniden kullanılmasının kompozit malzemedeki başarılı sonuçlarından bahsedilmektedir. Kompozitlere ağırlıkça %5 p-aramid liflerinin eklenmesinin matrise benzer gerilme mukavemeti ve modül seviyeleri verdiğini gösterirken ağırlıkça %10 lif içeriğinde çekme mukavemeti ve modül değerlerinde iyileşmeler tespit edilmiştir [45].

3.3.4.3 Cam Elyaflar

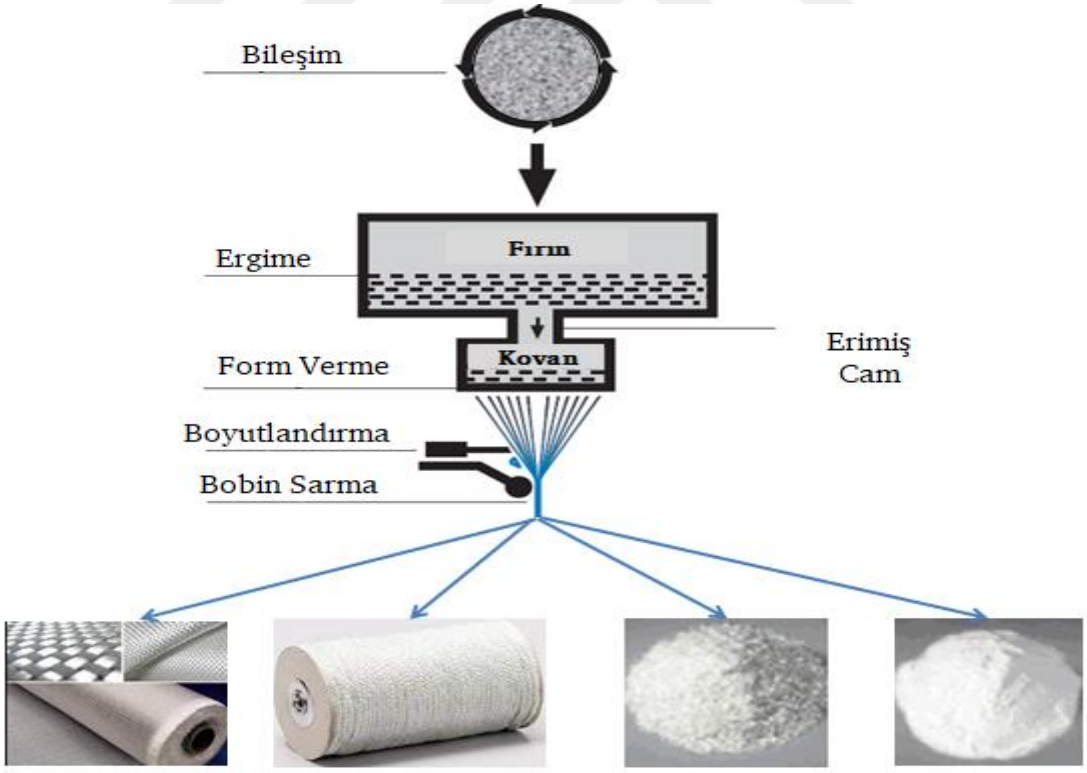
Poliamid 6.6' ya ilave edilen katkılardan cam elyaf, takviyeli plastikler alanında en yaygın kullanılan ve en ucuz katkı türüdür. Genel olarak mekanik, tribolojik özellikleri, elektriksel iletkenlik, kimyasal direnç ve korozyon dayanımı gibi özellikleri geliştirmek için kullanılmaktadır.

Cam elyaflar; yüksek mukavemet, düşük uzama, daha yüksek elastik modülü ve daha iyi eğme mukavemeti kompozit malzemeye sağlamaktadır. Ayrıca sahip oldukları yüksek sıcaklık direnci ve düşük nem tutabilma özelliği sayesinde malzemede boyutsal değişim oldukça düşük seviyedir. Ortam şartlarına karşı olan direnci çok iyi olup çok güçlü alkaliler ve hidroflorik asit dışında korozyon dayanımı mükemmeldir.

Cam elyaflar diğer özelliklerinin yanında kendisi de elastik özellik göstermektedir. Kuvvet uygulandığında kırılma noktasına kadar düzgün bir gerilim gösterip yük kaldırıldığında ilk boyutlarına geri dönmektedirler. Bu sayede, yüksek mekanik gerilmelerle bir araya geldiğinde enerji kaybı olmadan

büyük miktardaki yükleri depolayıp geri bırakabilecek potansiyele sahip olmaktadır [46].

Cam elyaf, temel maddesi silika (SiO_2) olmak üzere bileşene kolemanit ($CaB_3O_4(OH)_3{\cdot}H_2O$), alüminyum oksit ($Al_2O_{3)}$, magnezyum oksit (MgO), sodyum oksit (Na_2O) gibi elementlerin belirli oranlarda karıştırılıp 1550 – 1600 °C fırınlarda eriyik hale getirilmesi ile üretilmektedir. Fırında eriyik haldeki camın bir sonraki proses adımı olan delikli kovana itilerek kovan deliklerinden yüksek hızda çekilmesi ile boyutlandırması sağlanmaktadır. Genellikle 10-24 mikron çapında temel şerit olarak elde edilen cam elyaflar ardından farklı şekillendirme prosesleri ile Şekil 3.4'de gösterildiği gibi iplik, hasır elyaf, keçe elyaf, kırpılmış elyaf, kesikli elyaf, öğütülmüş elyaf gibi farklı tiplerde son halini almaktadır. Öğütülmüş cam elyafların uzunlukları 0.1- 0.2 mm, çapları 5 μm ile 20 μm arasında değişmekte olup bu elyaflar kompozitlerde takviye malzemesi olarak kullanılmaktadır [47].



Şekil 3.4 Cam elyaf üretimi

Cam elyaflar bileşen kompozisyonlarındaki farklılıklardan dolayı farklı türleri bulunmaktadır. Tablo 3.3 ve 3.4'de gösterildiği gibi kompozisyonlarına göre cam

elyaflar genel olarak A cam , C cam , D cam, E cam, S cam, R cam ve ECR cam olarak farklı tipleri bulunurken en çok tercih edilen cam tipi E camdır. E cam takviye elemanı olarak kullanıldığında malzemeye elektriksel yalıtım özelliği, mekanik özelliklerinde iyileşme, düşük nem çekme özelliği katmaktadır.

Tablo 3.3 Cam elyafı türlerinin kimyasal kompozisyonları [48]

	Kimyasal Bileşim (%)							
Tür	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**TiO_2**	**B_2O_3**	**CaO**	**MgO**	**Na_2O**	**K_2O**
E-cam	55.0	14.0	0.2	7.0	22.0	1.0	0.5	0.3
C-cam	64.6	4.1	-	5.0	13.4	3.3	9.6	0.5
S-cam	65.0	25.0	-	-	-	10.0	-	-
A-cam	67.5	3.5	-	1.5	6.5	4.5	13.5	3.0
D-cam	74.0	-	-	22.5	-	-	1.5	2.0
R-cam	60.0	24.0	-	-	9.0	6.0	0.5	0.1
ECR-cam	61.0	13.0	-	-	22.0	3.0	-	0.5

Tablo 3.4 Cam elyafı türlerinin fiziksel ve mekanik özellikleri [49]

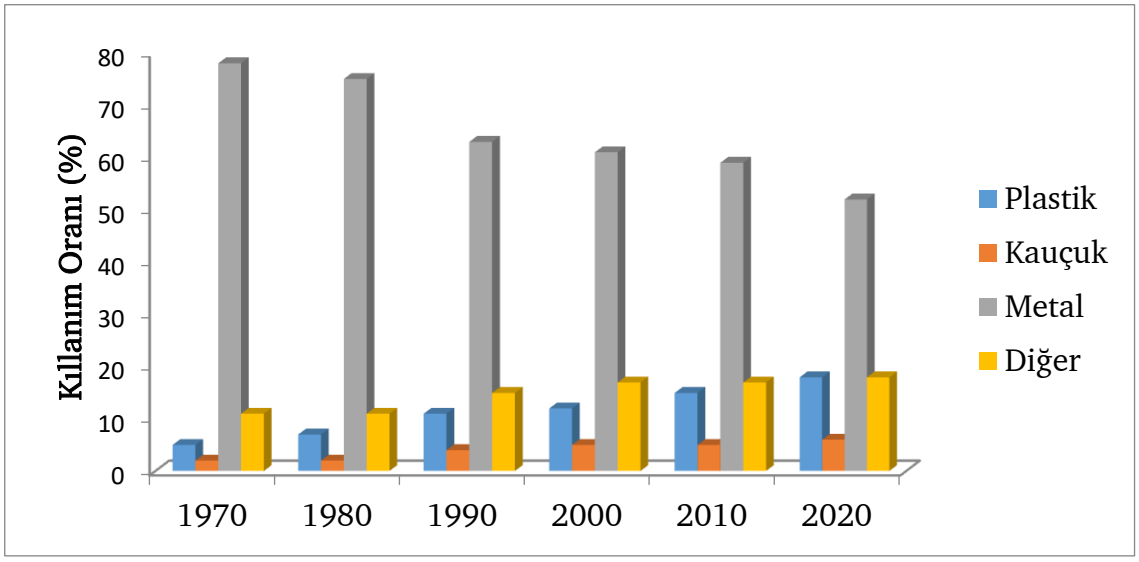
	Fiziksel ve Mekanik Özellikler			
Tür	**Yoğunluk (g/cm^3)**	**Çekme Dayancı (GPa)**	**Elastiklik Modülü (GPa)**	**Kopma Uzaması (%)**
E-cam	2.58	3.445	72.3	4.8
C-cam	2.52	3.310	68.9	4.8
S-cam	2.46	4.890	86.9	5.7
A-cam	2.44	3.310	68.9	4.8
D-cam	2.11- 2.14	2.415	51.7	4.6
R-cam	2.54	4.135	85.5	4.8
ECR-cam	2.72	3.445	80.3	4.8
AR-cam	2.70	3.241	73.1	4.4

Cam elyaf takviyeli poliamidlerin mekanik performansı, elyaf ve matris ara yüzey etikeşiminden kaynaklanmaktadır. Fiber içeriği, çapı, yönü, boyu ve ara yüzey kuvveti, enjeksiyonla kalıplanmış termoplastik kompozitler tarafından sergilenen özelliklerin nihai dengesi için kilit faktörlerdir . Hassan ve arkadaşları enjeksiyon sonrası liflerde meydana gelen değişimleri gözlemlemek için cam fiber katkılı PA 6.6 üzerinden bir çalışma yapmışlardır. Çalışmanın sonucunda, kompozite katılmadan önce 3-6 mm'lik başlangıç uzunluğuna sahip olan uzun E cam fiberlerin enjeksiyon sonrası kompozit malzeme içerisinde 0,2-0,4 mm aralığında ortalama bir lif uzunluğuna kadar kısaldığını tespit etmişlerdir [50]. Kompozit malzemenin mukavemet ve tokluğunu iyileştirmek için geleneksel olanlardan daha küçük çaplı lifler kullanılarak lif çapının kompozitin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini Sato ve arkadaşları incelenmiştir. PA6.6'yı geleneksel olarak kabul edilen 13 μm ve daha küçük kabul edilen 7 μm, 4 μm ve 0.5 μm çaplarındaki farklı kısa cam elyaflarla katkılandırmıştır. Elyaf çapı 7 μm'ye düştüğü zaman mukavemet ve tokluğun bir miktar arttığı gözlemlenirken 7 μm altında mukavemet ve tokluğun büyük ölçüde azaldığı saptanmıştır. Bundan dolayı, optimum bir elyaf çapı olduğu savunulmaktadır [51]. Literatürde cam elyaf oranının PA6.6'nın mekanik özellikler üzerindeki etkisini incelemek için de çalışmalar yapılmıştır. Ağırlıkça %0 ila %40 oranında değişen kısa cam elyaf takviyeli PA6.6 matrisli kompozit malzemeler üzerinde yapılan bir araştırmada elyaf oranı arttıkça malzemenin mukavemet değerinde liner bir artış görülürken çentikli izod darbe değeri ağırlıkça %10 ve üzeri cam elyaf içeren kompozit malzemelerde iyileştiği tespit edilmiştir [52]. Frihi ve arkadaşları ise ağırlıkça cam elyaf oranının artmasıyla PA6.6 matrisli kompozit malzemenin kristalliğindeki değişimi incelemişler, hem deneysel hem de istatiksel elde edilen verilere göre ağırlıkça %30 cam elyaf miktarına kadar kristallilik oranının arttığını fakat bu miktarın üzerine çıkıldığında azaldığını saptamışlardır [53].

4
OTOMOTİV SEKTÖRÜNDE KULLANILAN TERMOPLASTİKLERİN GERİ DÖNÜŞÜMÜ

4.1 Geri Dönüşümün Nedenleri

Otomotiv endüstrisinde termoplastik ve polimer kompozit malzemelerin kullanımı yakıt verimliliğinin arttırılmasını yönelik oluşturulan yasal ve tüketici talepleri nedeniyle son zamanlarda oldukça artmıştır. Metal gibi ağır malzemelere göre daha hafif olmaları sayesinde termoplastik ve kompozit malzemeleri otomobillerde yakıt verimliliğine destek sağlamaktadır. Hafif olmalarının yanı sıra, bu malzemeler aynı zamanda mekanik, fiziksel, termal özelliklerinin iyi olmaları sayesinde bu sektörde talep edilen iyileştirmelerde çözüm noktası olmaya devam etmektedir. Küresel olarak, otomotiv sektöründeki geliştirilmiş araç tasarım yetenekleri ve emisyon kontrolüne artan odaklanma, otomotiv plastikleri pazarının büyümesini destekleyen diğer faktörlerdir. Şekil 4.1'de otomotiv sektöründe bir araçta plastik malzemlerin artışı gösterilmektedir.



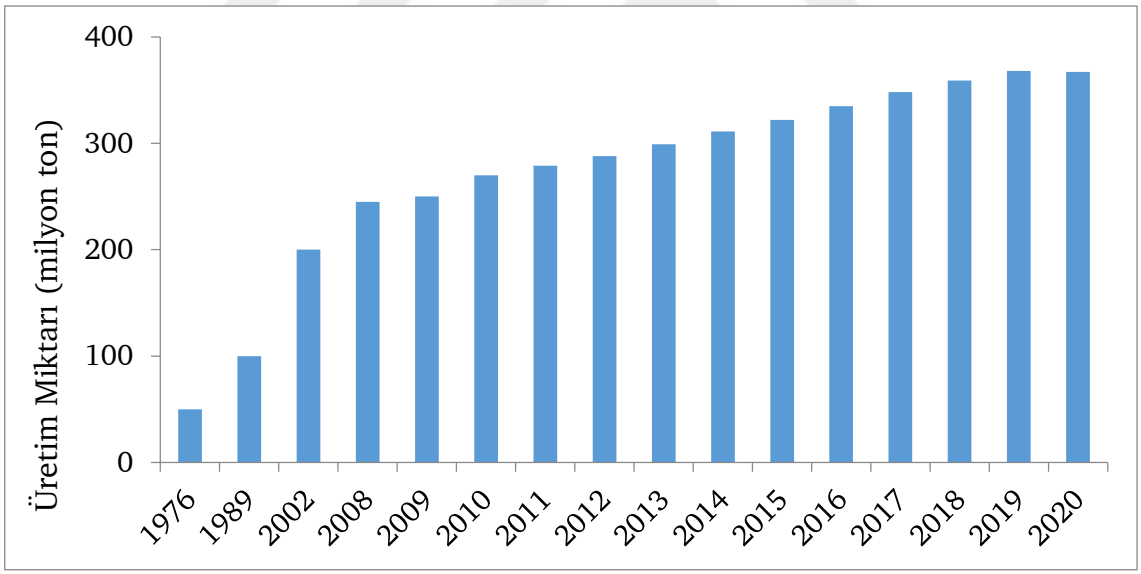
Şekil 4.1 Araçlarda malzeme kullanım karşılaştırılması (1970 – 2010) [54]

Termoplastik ve kompozitleri gibi tüm plastik malzemelerin otomotiv sektörü dışında inşaat, ambalaj, gıda ve benzer birçok alanda da kullanım oranlarında

önemli bir artış görülmektedir. Yapılan araştırmalara göre günümüzde yıllık küresel plastik üretimi yaklaşık 350 milyon ton civarında olduğu bilinmektedir. Şekil 4.2 yıllara göre global olarak üretilen plastik miktarını göstermektedir.

Ülkelerde ekonomik büyümeye paralel olarak artan plastik üretimi ve buna bağlı olarak tüketim ile birlikte oluşan plastik atıklar uzun süre doğada varlığını sürdürmekte ve çevre açısından önemli bir tehdit haline gelmektedir. Uzun süre tabiatta yok olmaması başta insanlar olmak üzere diğer bütün canlılarda ciddi rahatsızlıklara neden olmaktadır. Uzun yok olma sürecinde besin zincirine girerek toprak ve su kirleticileri olarak çevreye verdiği olumsuz etkilerden dolayı ekosistemin dengesini de bozmaktadır.

Canlılara, çevreye, ekosisteme verdiği zararlardan dolayı son zamanlarda plastiklerde geri dönüşüm konusu ön plana çıkmaktadır. Bununla birlikte plastik hammadde kaynağının sınırlı olması, buna bağlı hammadde fiyatlarındaki artış ülke ekonomileri açısından da geri dönüşüme verilen hassasiyeti arttırmaktadır.



Şekil 4.2 Global plastik üretim miktarı 1950-2020, Ian Tiseo, 2022 [55]

4.2 Geri Dönüşümün Önemi

Artan plastik kullanımıyla beraber insan sağlığı, çevre, ekosistem, ekonomi gibi pek çok alanda plastik atıklardan kaynaklı yaşanılan ciddi zararların boyutunu azaltmak için günümüzde geri dönüşüme verilen önem artmaktadır.

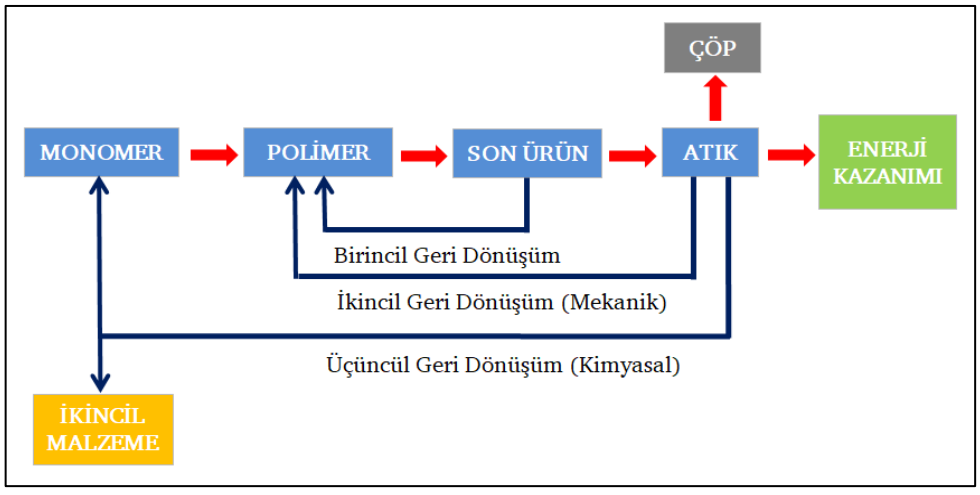
Geri dönüşüm programlarının en önemli amaçları atıkların hacimlerini azaltmak ve doğal kaynakları korumaktır. Plastiklerin geri dönüştürülmesi fosil yakıt tüketimini azaltmaya yardımcı olmakla beraber hammaddeden plastik ürettirken haracanan enerji miktrarının düşürülmesini de sağlamaktadır. Mevcut plastik atıklardan tekrar kullanılabilir plastik malzemelere geri dönüşüm yapmak daha az enerji tüketimi demektir. Bu sayede karbon emisyon oranının azalmasına da destek olunmaktadır.

Geri dönüştürülen her ton plastik için 7.4 metreküp depolama alanından tasarruf sağlandığı yapılan araştırmalar ile bilinmektedir. Bu da özellikle yer sorunundan kaynaklı deniz ve okyanuslara atılan plastik atık oranının azalmasına ve başta deniz canlıları olmak üzere tüm canlılara ve doğaya verilen zararın azaltılmasına destek olmak demektir.

Otomotiv sektörü, termoplastik ve kompozit malzemelere ait özellikleri ile daha iyi dayanımlı ve daha hafif araçların üretimini sağladığı için aynı zamanda plastik atıkların verdiği zarar boyutunu azaltmada katkı sağlamak için geri dönüşüm programları geliştirmiştir.

4.3 Geri Dönüşüm Yöntemleri

Proses ve kullanım sonrası oluşan atık plastiklerin geri dönüşümü ve değerlendirilmesi konusunda başlıca dört ana yöntem bulunmaktadır. Şekil 4.2'de gösterildiği üzere bu yöntemler; birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül geri dönüşüm yöntemleridir.



Şekil 4.3 Geri dönüşüm yöntemleri [56]

4.3.1. Birincil Geri Dönüşüm Yöntemi

Birincil geri dönüşüm (geri kazanım) yöntemi atık plastik malzemenin orjinal malzeme özelliklerine eş değer veya oldukça yakın değerde ürün elde etme sistemine dayanmaktadır. Bu yöntem genellikle termoplastikler için kullanılmaktadır. Atık plastikler mekanik yöntemlerle granül boyutunda daha küçük parçalara ayrılarak orjinal malzeme ile karıştılırılıp tekrar işlenmektedir. Birincil geri dönüşüm yönteminde proses sırasında veye sonrasında çıkan plastik atıkları genelde kapsamaktadır. Bu tip plastik atıkların geri kazanılması ucuz olmasıyla birlikte oldukça basit bir yönteme dayandığı için tercih edilen bir yöntemdir. Eğer plastikler herhangi bir madde ile ya da dış etkiler ile kirletilmiş ise bunlara uygulanacak işlemler daha karmaşık ve pahalıdır. Birincil geri dönüşümün dezavantajı ise her malzeme için döngü sayısı üzerinde bir sınırın varlığının kabulüdür [57].

4.3.2 İkincil Geri Dönüşüm Yöntemi

İkincil geri dönüşüm yöntemi atık plastik malzemenin temizlenip orjinal plastik malzemeye eş değer olmayan ama yakın özellikler gösteren bir ürünün elde edilip geri kazanılması esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde atık plastikler önce ayıklanır, temizlenir, kurutulur ve sonrasında makanik yöntemlerle granül, pelet gibi küçük parçacıklara dönüştürülür. Temizleme, kurutma işlemleri sırasında plastik atıkta asidik ve safsızlıkların veya suyun etkisiyle zincir kesme reaskiyonları görülebilmektedir. Bu da moleküler ağırlığın düşmesine neden olabilmektedir. Bu yöntemle elde edilen plastik atıklar, orjinal plastikle eş değer özelliklere sahip olmadığı için daha az performanslı ürünlerin elde edilmesinde kullanılmaktadır.

İkincil geri dönüşüm yöntemi de birincil geri dönüşüm yöntemi kadar ekonomik açıdan avantajlı görünmektedir. Fakat bu iki yöntemin de kendine ait dezavantajları da bulunmaktadır. Plastik atığın heterojenliği ve geri dönüştürülmüş reçinenin düşük moleküler ağırlığı nedeniyle meydana gelen her döngüde ürün özelliklerinde kayıplar meydana gelmektedir. Özellikle esneklik ve dayanıklılık gibi fiziksel ve mekanik özelliklerinde bozulmalar görülmektedir.

4.3.3 Üçüncül Geri Dönüşüm Yöntemi

Üçüncül geri dönüşüm, plastiklerin kimyasal bir reaksiyon yoluyla bozunması sonucu yeni kimyasal maddelerin elde edilmesi olarak tanımlanmaktadır. Bu yöntem plastik malzemeyi monomerler, oligomerler veya diğer hidrokarbon bileşiklerinin karışımları ile başlayan hammadde malzemesi olarak kullanıma uygun daha küçük moleküllere dönüştürebilmektedir [57,58]. Üçüncül geri dönüşüm için ayrılan plastik atıklar, ya kendi polimerinin üretimi için monomer üretmek üzere ya da hammadde ve ara madde olarak kullanılmak üzere değerlendirmektedir. Kimyasal geri kazanım olarak da adlandırılan üçüncül geri dönüşüm yöntemi ile plastik atıkların geri kazanımı üzerinde dünyada son yıllarda pek çok araştırma yapılmaktadır. Bu yöntem çok fazla yatırım ve uzman personel gerektirdiği için tam olarak gelişememiştir ve bu nedenle çok az şirket üzerinde çalışabilmektedir.

4.3.4. Dördüncül Geri Dönüşüm Yöntemi

Dördüncül geri dönüşüm yöntemi plastik atıklardan ısı ve enerji elde etme amaçlı plastik atıkların yakıldığı işleme denmektedir. Atıklardan enerji elde etmek ve atıkların kapladığı hacimsel alanı hızlı azaltma adına etkin bir yöntem gibi dursa da yakıldığı anda çıkan zehirli gazlardan kaynaklanan sağlık riski nedeniyle ekolojik olarak kabul edilebilir değildir. Özellikle son yıllarda çıkan çevresel kanunlar ve diğer yaptırımlar sebebiyle en son düşünülmesi gereken bir yöntemdir. Çevreye verdiği zararı engellemek için alınması gereken önlemler ayrıca firmalara ek maliyet olduğu için genellikle tercih edilmeyen bir yöntemdir.

4.4 Poliamid ve Geri Dönüşüm Çalışmaları

Termoplastik malzemelerin geri dönüşümündeki en önemli sorunlardan biri, geri kazanılan malzemelerin yeniden kullanımları için gerekli özelliklere sahip olmaları gerektiğidir. Kullanım şartlarını sağlayacak özelliklere sahip olan bir malzemenin geri dönüşüm işleminden sonra tekrar aynı şartları karşılayıp karşılayamacağı konusu pek çok bilimsel çalışmanın araştırma kapsamına girmektedir. Poliamid ve poliamid matrisli termoplastik malzemeler, geri dönüşüm çalışmaları içinde yer alan önemli otomotiv malzemeleri arasındadır.

Poliamid ve özellikle cam elyaf takviyeli Poliamid malzemeler üzerine yapılmış pek çok geri dönüşüm çalışmaları litetatürde yer almaktadır. Crespo ve arkadaşları da PA6 malzemesinin beş kez geri dönüşüm döngüsünde malzemenin özelliklerindeki değişimi araştırmışlardır. Çalışmada beşinci çevrimden sonra çekme mukavemetinde sadece %1,42'lik bir azalma ve kopma uzamasında ise %1'lik bir azalma gözlemlenmişken ilk geri dönüşüm döngüsünden sonra bile darbe dayanımının önemli şekilde azaldığı tespit edilmiştir [59]. Su ve arkadaşları, işlenmemiş PA6 malzemesini 16 kez işlem döngüsüne tabii tutup işleme döngülerinin sayısı ile ilişkilendirilecek reolojik özellikleri değerlendirmek için elde edilen numuneleri karakterize etmişlerdir. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) sonuçları, PA6'nın erime viskozitesindeki bir azalmanın sonucu olarak moleküler ağırlıkta bir azalma ve moleküler ağırlık dağılımında bir artış olduğunu göstermiştir [60]. Başka bir çalışmada, ömrünü tamamlamış bir otomotiv bileşeninin mekanik olarak geri dönüştürülmesinin fizibilitesi değerlendirilmiştir. Halihazırda depolanan atıklardan gelen %35.7 cam elyaf takviyeli PA66 radyatör parçası, üç kez yeniden geri dönüşüm prosesine tabii tutulmuş ve makanik özelliklerinde azalma olduğu gözlemlenmiştir. Mekanik özelliklerindeki bu bozulmanın geri dönüşüm prosesinde yer alan öğütme ve kalıplama adımlarının etkisiyle elyaf boy uzunluğunda ve matris içinde elyaf oryatasyondaki değişime dayandırılmaktadır [8].

5
DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada, otomotiv soğutma sıvısına olan direncin arttırılmasını sağlamak üzere tasarlanmış ve enjeksiyon kalıplama yönteminde kullanılmaya uygun ağırlıkça %30 cam elyaf katkılı, yoğunluğu 1.37 g/cm^3 olan Poliamid 6.6 esaslı polimer kompozit malzeme kullanılmıştır. Ticari adı Technyl A 218 V30 Black 34 NG ve ticari kodu PA6.6-GF30 olan bu malzeme Solvay Türkiye firmasından temin edilmiştir.

5.2 Geri Dönüştürülmüş Kompozit Malzemelerin Hazırlanması

Geri dönüştürülebilirlik sayısının ve geri dönüştürülmüş malzeme katkısının oranını incelemek için işlenmemiş kompozit numune ile birlikte farklı oranda geri dönüştürülmüş malzeme içeren ve farklı sayıda geri dönüşüm işlemine tabii tutulmuş toplam 13 numune hazırlanmıştır. Bu kompozit numunelerinin hazırlanmasında aşağıdaki işlemler sırasıyla uygulanmıştır:

<u>Birinci geri dönüşüm döngüsü numunelerinin hazırlanması:</u>

1. %30 cam elyaf katkılı Poliamid6.6 esaslı kompozit granülleri (R0) kullanılarak enjeksiyon kalıplama yöntemiyle otomobil motor bağlantı elemanı ve plaka şeklinde olmak üzere iki farklı biçimde üretilmiştir. Enjeksiyon işlemi öncesi R0 granülleri kurutma cihazında 85 ± 10°C' de 4 saat süresince kurutulmuştur. Bağlantı elemanlarının enjeksiyon işlemi, DEMAG plastik enjeksiyon makinası kullanılarak 600 bar enjeksiyon basıncında, 900 bar tutma basıncında ve 80 mm/dk enjeksiyon hızında gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyon süresince kalıp ve ocak sıcaklıkları sırasıyla 85, 300, 300, 300, 300 ve 285°C olacak şekilde ayarlanmıştır. Plakaların enjeksiyon işlemi ise aynı plastik enjeksiyon makinası kullanılarak 400 bar enjeksiyon basıncında, 650 bar tutma basıncında ve 50 mm/dk enjeksiyon hızında gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyon süresince kalıp ve ocak sıcaklıkları sırasıyla 85, 300, 300, 300, 300 ve 285°C olacak şekilde

ayarlanmıştır. Bu plakalar mekanik testler ve SEM (taramalı elektron mikroskobu) analizinde kullanılmak için hazırlanmıştır.

2. Bu enjeksiyon işlemi sonrasında elde edilen otomobil motor bağlantı elemanı ürünlerin tekrar kullanımını sağlamak için kırma makinesinde atmosferik koşullarda granül haline getirilmişlertir. Bir kere enjeksiyon işlemine tabii tutulmuş bu granüller, ağırlıkça %15, %20, %25 ve %30 oranlarında olmak üzere işlenmemiş polimer kompozit (R0) malzemesine mekanik karıştırma işlemi ile katkılandırılarak 4 farklı karışım elde edilmiştir. Enjeksiyon işlemi öncesinde elde edilen karışım numuneler, nemini uzaklaştırmak için kurutma cihazında 85 ± 10°C' de 4 saat süresince kurutulmuştur. Bu 4 farklı nemi uzaklaştırılmış karışım, yukarıda koşulları ayrıntılı olarak verilen enjeksiyon işlemine tabii tutularak otomotiv bağlantı elemanı ve plakalar olmak üzere iki ayrı şekilde üretilmiştir. Bu elde edilen enjeksiyon ürünleri ile birinci geri dönüşüm döngüsü tamamlanmış olup ağırlıkça %15, %20, %25 ve %30 geri dönüştürülmüş malzeme oranına sahip numuneler sırasıyla R15, R20, R25 ve R30 olarak adlandırılmıştır.

<u>İkinci geri dönüşüm döngüsü numunelerinin hazırlanması:</u>

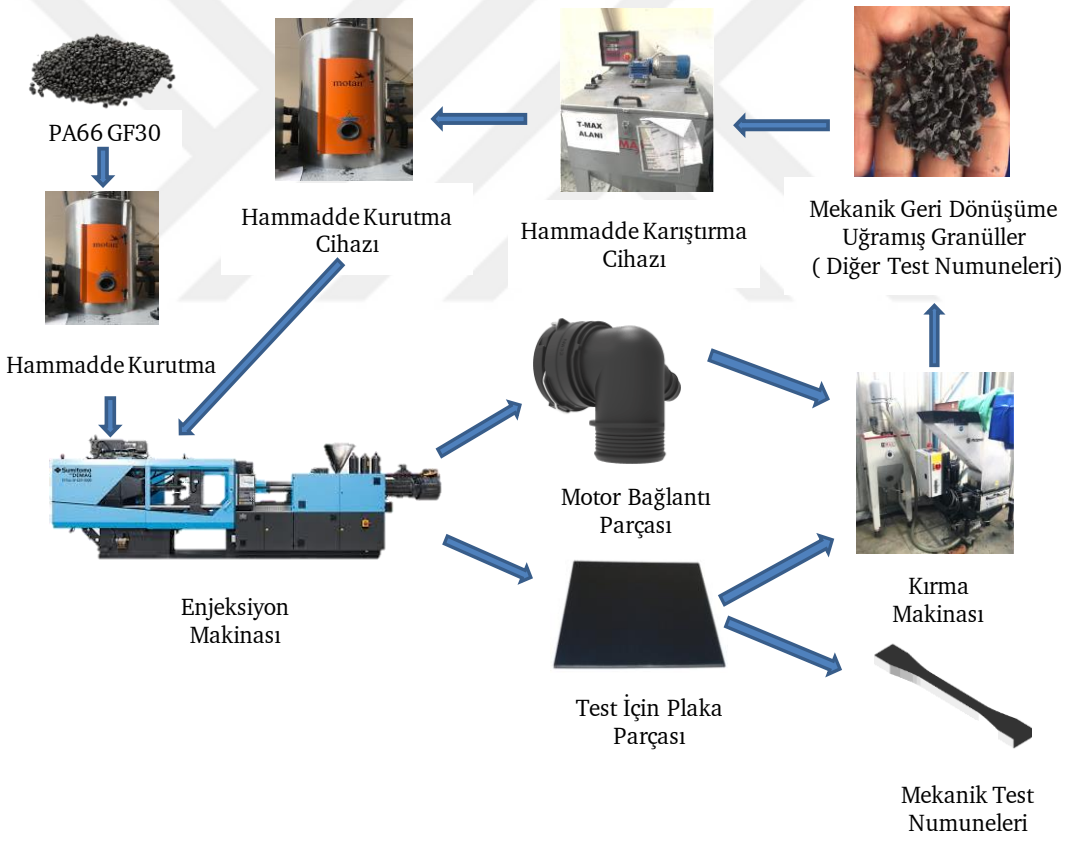
Birinci geri dönüşüm döngüsünde elde edilen 4 farklı oranda geri dönüştürülmüş malzeme içeren otomobil motor bağlantı eleman ürünleri ve plakaları kırma makinasında atmosferik koşullarda ayrı ayrı granül haline getirilmiştir. 4 farklı bileşimdeki bu granüller, ağırlıkça %15, %20, %25 ve %30 oranlarında R0 kompozit malzemesine mekanik karıştırma ile katkılandırılmıştır. Elde edilen karışımlara, birinci geri dönüşüm numunelerinin hazırlanmasında gerçekleştirilen kurutma ve enjeksiyon işlemleri aynen uygulanmıştır. Bu işlemlerden sonra otomobil bağlantı elemanı ve plaka şeklinde üretilmiş ürünler ile ikinci geri dönüşüm döngüsü tamamlanmış olup ağırlıkça %15, %20, %25 ve %30 geri dönüştürülmüş malzeme oranına sahip numuneler sırasıyla RR15, RR20, RR25 ve RR30 olarak adlandırılmıştır.

<u>Üçüncü geri dönüşüm döngüsü numunelerinin hazırlanması:</u>

İkinci geri dönüşüm döngüsünde elde edilen 4 farklı oranda geri dönüştürülmüş malzeme içeren otomobil soğutma sistemi bağlantı eleman ürünleri ve plakaları

kırma makinasında atmosferik koşullarda ayrı ayrı granül haline getirilmiştir. 4 farklı bileşimdeki bu granüller, ağırlıkça %15, %20, %25 ve %30 oranlarında R0 kompozit malzemesine mekanik karıştırma ile katkılandırılmıştır. Elde edilen karışımlara, birinci ve ikinci geri dönüşüm numunelerinin hazırlanmasında gerçekleştirilen kurutma ve enjeksiyon işlemleri aynen uygulanmıştır. Bu işlemlerden sonra otomobil bağlantı elemanı ve plaka şeklinde üretilen ürünler ile üçüncü geri dönüşüm döngüsü tamamlanmış olup ağırlıkça %15, %20, %25 ve %30 geri dönüştürülmüş malzeme oranına sahip numuneler sırasıyla RRR15, RRR20, RRR25 ve RRR30 olarak adlandırılmıştır.

Yukarıda ayrıntılı olarak anlatılan geri dönüşüm işleminin aşamaları Şekil 5.1' de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.1 Geri dönüştürülmüş kompozit malzemelerinin hazırlık işlem döngüsü

5.3 Geri Dönüştürülmüş Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu

Geri dönüşüm döngü sayısının ve geri dönüştürülmüş malzeme oranının kompozit malzeme özellikleri üzerine etkisi termal, mekanik, morfolojik ve reolojik karakterzasyon teknikleri ile incelenmiştir. Termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile ısıl özellikler, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile morfolojik özellikler, çekme dayanımı, darbe direnci ve sertlik testleri ile mekanik özellikler ve eriyik akış indeksi (MFI) analizi ile de reolojik özellikler araştırılmıştır. Bu analizlerin her biri işlenmemiş kompozit malzeme (R0) ve birinci, ikinci ve üçüncü geri dönüşüm işlemine tabii tutulmuş ağırlıkça 4 farklı oranda geri dönüştürülmüş malzeme içeren toplam 13 numuneye aynı koşullarda uygulanmıştır.

5.3.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Geri dönüştürülmüş kompozit malzemelerin TGA analizi, SII Nanotechnology – SII6000 Exstar TG/DTA 6300 marka cihaz ile 10°C/dk ısıtma hızında 25 – 800°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

5.3.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

10 °C/dk ısıtma hızında ve 30 – 350 °C sıcaklık aralığında olacak şekilde Seteram/ Labsys marka cihaz kullanılarak geri dönüştürülmüş kompozit malzemelerin DSC analizi gerçekleştirilmiştir.

DSC analizi ile geri dönüşüm numunelerine ait faz değişimleri incelenmiş, erime başlıngıç sıcaklığı (To), erime piki (Tm), erime entalpisi (ΔH_m) ve yüzde kristalinite (X_c) değerleri belirlenmiştir. Kompozitlerin yüzde kristalinite değerlerinin hesaplanabilmesi için % 100 kristalin PA 66 polimerine ait erime entalpisi (ΔH^o_m) değeri olarak 196 J g^{-1} ve eşitlik (5.1) kullanılmıştır [41].

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H^\circ_m} \text{ x } 100 \qquad (5.1)$$

5.3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Enjeksiyon kalıplama yöntemi ile plaka şeklinde elde edilmiş kompozit numuneler analiz öncesinde sıvı azot ortamında kırılıp, kırılma yüzeyleri

püskürtme yöntemi uygulanarak Au-Pd ile kaplanmıştır. Kaplanmış yüzeylerin SEM görüntüleri Zeiss EVO® LS 10 marka SEM cihazı kullanılarak alınmıştır.

5.3.4 Çekme Testi

Çekme testi numuneleri, birinci, ikinci ve üçüncü geri dönüşüm döngülerinde elde edilen plaka şeklindeki kompozit örneklerinin ISO 527- 1BA standardına göre CNC makinasında kesilerek hazırlanmıştır. Çekme testi, köpek kemiği şeklinde elde edilmiş test numuneleri ile Instron 3369 Universal çekme testi cihazı kullanılarak 100 mm/dk. çekme hızında ASTM D638 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Bu analizde kompozit malzemelerin çekme dayanımları, kopma anındaki yüzde uzama değerleri ve Elastik (Young) modülleri belirlenmiştir. Her bir kompozit numunenin çekme testi en az 3 örnek numune kullanılarak yapılmış ve test sonucu olarak bu testlerin ortalaması alınmıştır.

5.3.5 Charpy Darbe Testi

Geri dönüştürülmüş kompozit numunelerin dinamik yük altında dayanabilecekleri ve ani darbe anında absorbe edebileceği enerji miktarını tespit etmek için Charpy çentik darbe testi yapılmıştır. Birinci, ikinci ve üçüncü geri dönüşüm döngülerinde elde edilen plaka şeklindeki örneklerden CNC makinasında kesme işlemi uygulanarak ISO 179-1 standardına göre test numuneleri hazırlanmıştır. ISO179 - Tip B standardına göre çentikleri açılan test numunelerinin testleri Devotrans marka darbe test cihazı ile ISO 179 standardına göre gerçekleştirilmiştir.

5.3.6 Sertlik Testi

Geri dönüştürülmüş kompozit numunelerin Shore-D sertlik testi ISO 868:1985 standardına göre gerçekleştirilmiştir.

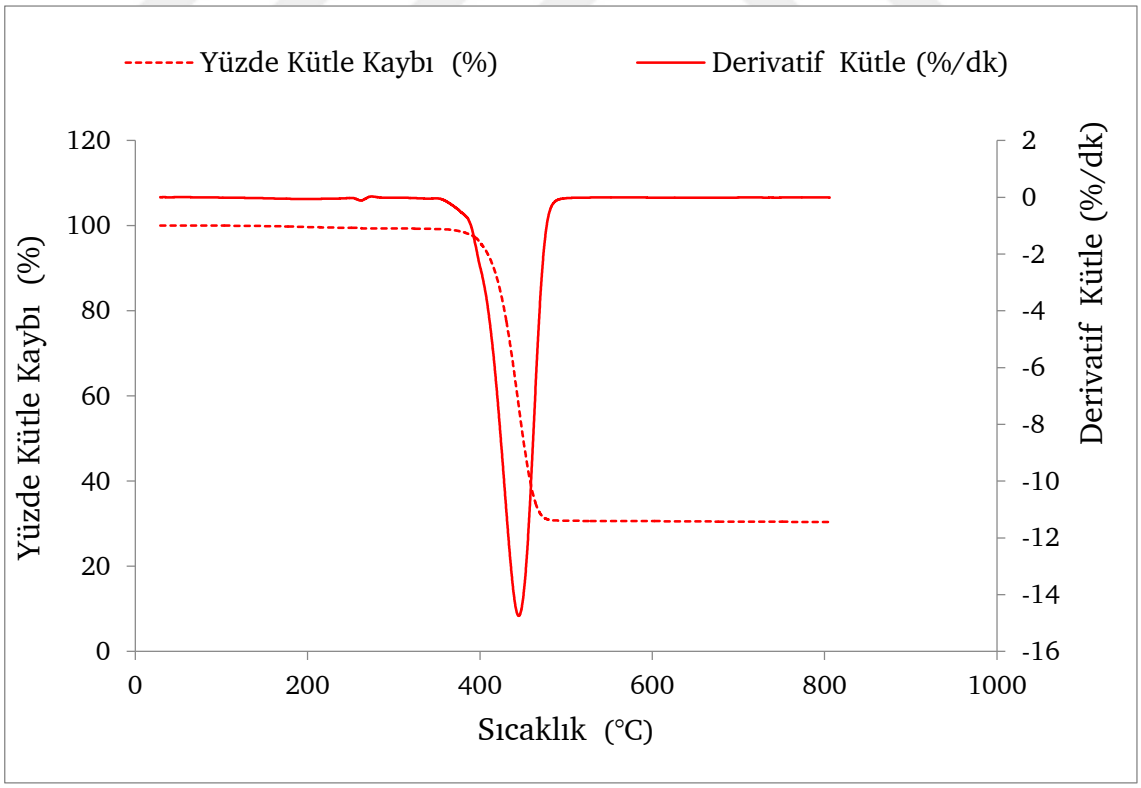
5.3.7 Eriyik Akış İndeksi (MFI) Analizi

Geri dönüştürülmüş kompozit numunelerinin eriyik akış oranları Instron marka cihaz kullanılarak ISO 1133 standardına göre 280±5 °C sıcaklıkta ve 5 kg yük altında tayin edilmiştir.

6
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 TGA Analizi

Geri dönüştürülebilirlik sayısının ve geri dönüştürülmüş malzeme oranının ağırlıkça %30 cam elyaf katkılı PA6.6 geri dönüştürülmüş kompozit malzemelerin ısıl kararlılığı üzerine etkisi TGA analizi ile incelenmiştir. Tüm kompozit malzemelerin TGA analizi sonucu elde edilen sıcaklığa karşı kütle kaybı eğrileri ve bu eğrilere ait verilerden elde edilen DTG eğrileri şekilde 6.1-6.4'de gösterilmiştir. DTG eğrilerinden elde edilen %5 ($T_{\%5}$), %10 ($T_{\%10}$), %50 ($T_{\%50}$) ve maksimum kütle kayıplarının (T_{maks}) karşılık geldiği sıcaklık değerleri ile 800 °C'deki kül miktarları Tablo 6.1'de verilmiştir. TGA eğrilerinde görüldüğü üzere hem işlenmemiş hem de geri dönüştürülmüş tüm kompozit numunelerinin kütle kayıpları temel olarak tek aşamada gerçekleşmiştir.

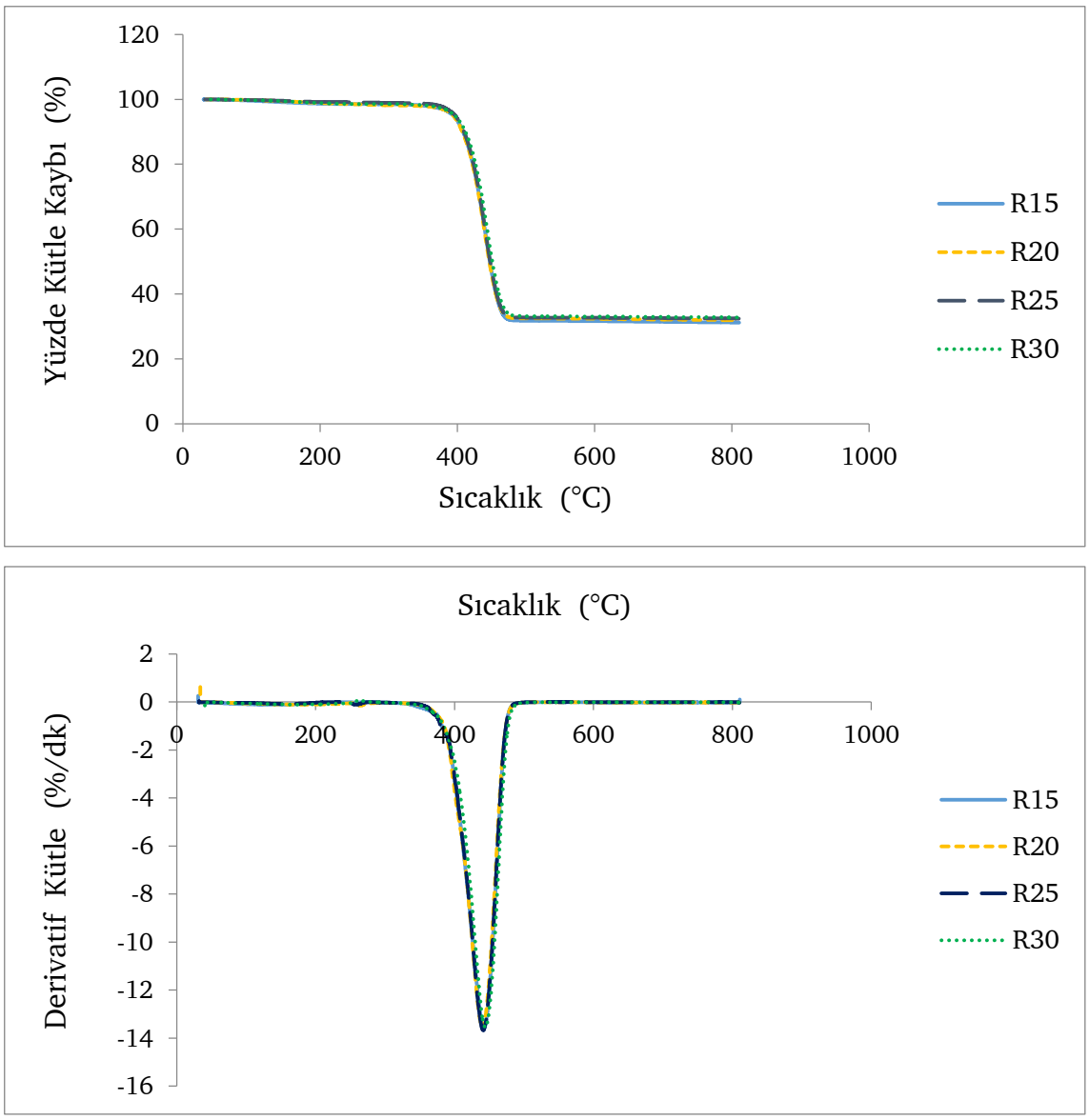


Şekil 6.1 R0 numunesine ait TGA-DTG grafiği

Tablo 6.1 TGA-DTG analizlerine ait özet veriler

	Numune	$T_{\%5}$ (°C)	$T_{\%10}$ (°C)	$T_{\%10}$ (°C)	T_{maks} (°C)	T_{maks} Kütle Kaybı	Kül Miktarı
Orijinal Kompozit	R0	404.10	416.12	450.18	445.15	57.46	30.40
1.Geri Dönüşüm Döngüsü	R15	394.11	408.31	447.30	441.95	57.37	31.20
	R20	394.43	407.15	446.67	440.30	58.46	31.91
	R25	396.99	409.78	447.74	441.70	58.30	32.44
	R30	396.15	411.87	451.01	444.40	58.79	32.79
2.Geri Dönüşüm Döngüsü	RR15	398.47	418.87	456.68	453.78	54.55	32.90
	RR20	396.27	411.91	452.15	447.26	56.62	32.21
	RR25	394.48	409.27	447.38	441.32	58.41	31.89
	RR30	394.09	405.74	445.54	439.49	58.47	31.33
3.Geri Dönüşüm Döngüsü	RRR15	394.97	410.92	450.03	444.30	58.02	31.72
	RRR20	395.32	409.79	449.00	442.93	58.09	32.48
	RRR25	397.81	414.45	452.63	448.35	56.13	32.88
	RRR30	398.45	412.52	451.14	444.19	59.21	32.71

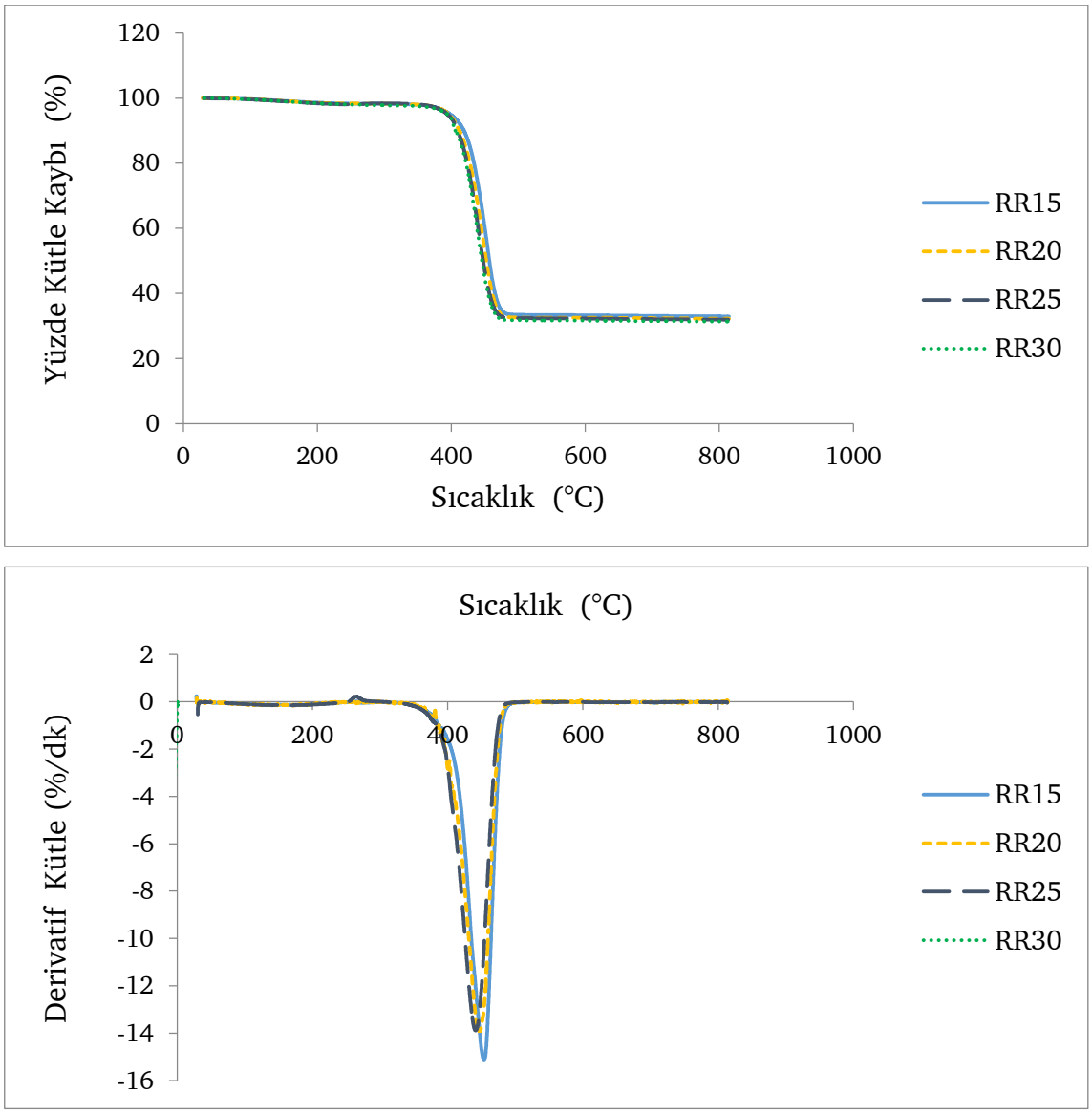
Şekil 6.1 R0 kodlu işlenmemiş kompozit numunenin TGA ve DTG eğrilerini göstermektedir. 250 – 270°C arasında %0.5'den daha az bir kütle kaybı olduğu saptanmıştır. Bu sıcaklık aralığındaki kütle kaybı kompozit yapıda kalan nem ve / veya adsorplanmış suyun buharlaşmasına karşılık gelmektedir. DTG eğrisinin maksimum noktasının değerinin 445.15°C'ye karşılık geldiği 355 – 500°C sıcaklık aralığında ise %68.5 kütle kaybının olduğu bulunmuştur. Bu ana kütle kaybı PA6.6 polimer matrisinin ana zincirlerinin bozunmasından kaynaklanmaktadır [8]. 800°C'de saptanan %30.40'lık kül miktarı kompozit malzeme içerisinde bozunmadan kalan katkı miktarına karşılık gelmekte olup bu miktar kompozit içerisine ağırlıkça %30 oranında konulmuş cam elyaf miktarı ile uyumludur.



Şekil 6.2 R15, R20, R25 ve R30 numunelerine ait TGA-DTG grafiği

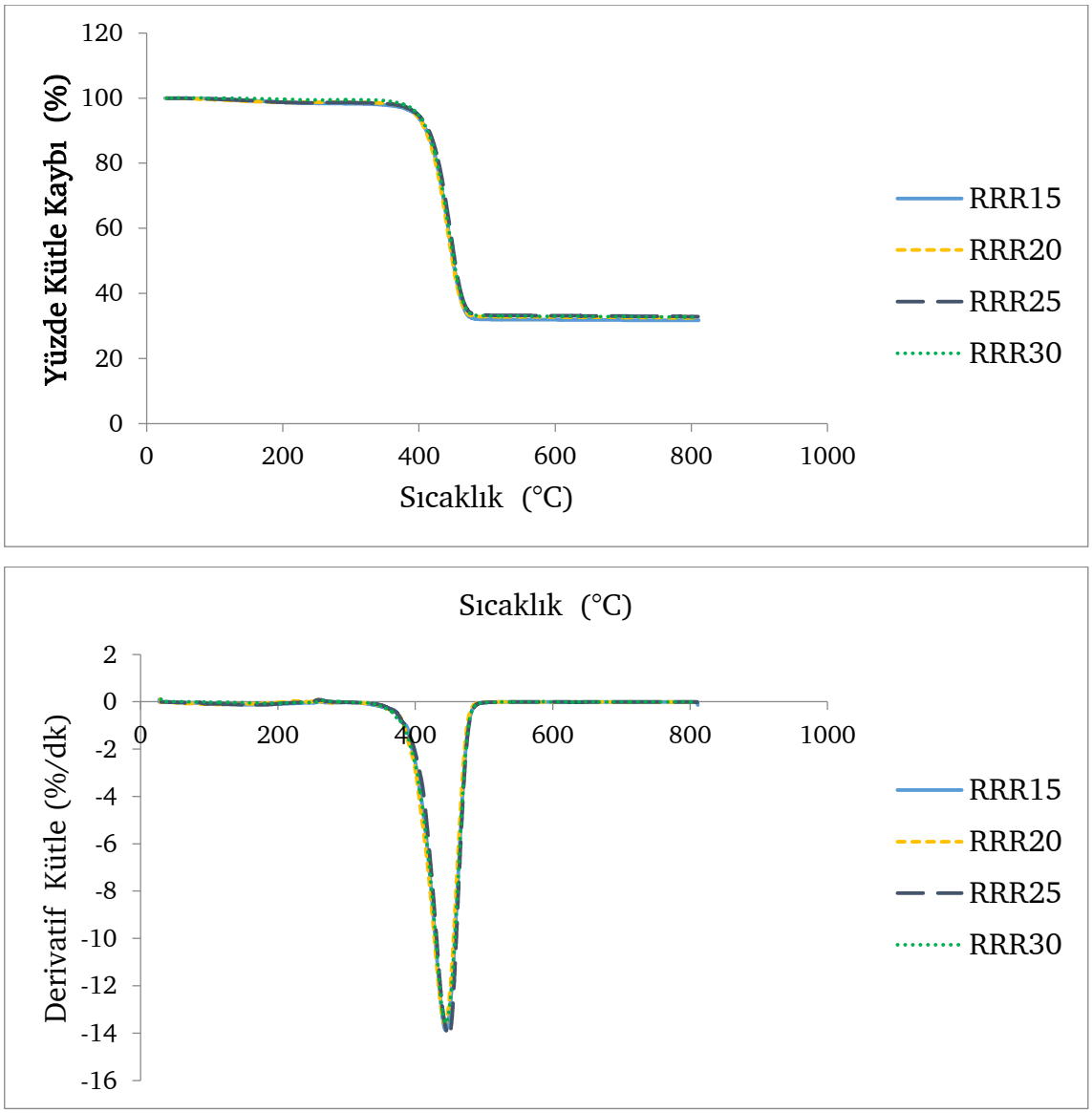
Şekil 6.2 ağırlıkça %15, %20, %25 ve %30 geri dönüştürülmüş kompozit malzeme ile katkılandırılmış ve 1. geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulmuş kompozit numunelerinin TGA ve DTG eğrilerini göstermektedir. Bu serideki tüm numuneler R0 ile aynı ısıl bozunma davranışını göstermiştir. 1. geri dönüşüm döngüsüne girmiş farklı geri dönüştürülmüş malzeme oranı içeren tüm kompozit numunelerinin işlenmemiş kompozit malzemeye göre daha yüksek bir hızda bozunduğu saptanmıştır. Bu 1. geri dönüşüm döngüsünde, kompozit yapıya ağırlıkça %15 oranında geri dönüştürülmüş malzeme katkısı yapıldığında T_{mak} değerinin 441.95°C'ye düştüğü ve geri dönüştürülmüş malzeme katkı oranının %25'e kadar artmasının bu bozunma sıcaklığını çok fazla etkilemediği gözlemlenmiştir. Ancak, geri dönüştürülmüş malzeme katkı oranı ağırlıkça %30'a çıkarıldığında T_{maks} değerinin bir miktar artarak 444.40°C'ye ulaştığı bulunmuştur.

İşlenmemiş kompozit malzemeye bir kez geri dönüşüm döngüsüne girmiş kompozit malzemelerden ağırlıkça %15, %20, %25 ve %30 oranlarında katkılandırılarak ikinci kez geri dönüşüm işlemi uygulanmış kompozit malzemelerin TGA ve DTG eğrileri Şekil 6.3'de gösterilmiştir. 2. kez geri dönüşüm döngüsüne girmiş bu kompozit numunelerin de hem R0 hem de 1 kez geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulmuş kompozit numuneler ile aynı ısıl bozunma davranışını gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu serideki RR15 ve RR20 kompozit numunelerin 1 kez geri dönüşüm döngüsüne girmiş ve aynı oranda geri dönüşüm malzemesine sahip numunelere göre bozunma hızının daha yavaş olduğu ve buna bağlı olarak ısıl kararlılığın iyileştiği saptanmıştır. T_{maks} değerinin ise 453.78°C'ye kadar yükseldiği bulunmuştur. Geri dönüştürülmüş malzeme oranı %25 ve üzerinde olduğunda ise kompozitlerin ısıl bozunma hızının artarak T_{mak} değerinin 439.49°C'ye kadar düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 6.3 RR15, RR20, RR25 ve RR30 numunelerine ait TGA-DTG grafiği

Şekil 6.4, 2 kez geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulmuş numunelerin ağırlıkça %15, %20, %25 ve %30 oranında işlenmemiş malzemeye katkılandırılarak 3. kez geri dönüşüm işlemi uygulanmış kompozit malzemelerin TGA ve DTG eğrilerini göstermektedir. Bu 3 kez geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulmuş ve özellikle ağırlıkça %20 oranının üzerinde geri dönüştürülmüş malzeme içeren kompozitlerin (özellikle RRR25) daha az geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulmuş kompozitlerden ve işlenmemiş R0 kompozit numunesinden genel olarak daha yavaş bir bozunma hızına sahip olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 6.4 RRR15, RRR20, RRR25 ve RRR30 numunelerine ait TGA-DTG grafiği

TGA analizi sonuçları, ağırlıkça %30 cam elyaf katkılı PA6.6 işlenmemiş kompozit malzemesinin (R0) ısıl kararlılığı üzerinde geri dönüştürülmüş malzeme oranının ve uygulanan 3 geri dönüştürülebilirlik sayısının önemli ölçüde bir fark yaratmadığını göstermiştir. Tüm geri dönüştürülmüş numunelerin TGA-DTG eğrileri işlenmemiş kompozit örneğinin eğrileri ile neredeyse aynıdır, bozunma sıcaklıkları ve kalan katı kül miktarları açısından önemli farklar yoktur. Ayrıca, tüm kompozit malzemeler için TGA analizinden sonra %30.4 - 32.9 oranlarındaki kalan kül miktarları tedarikçi veri sayfasında rapor edilen teorik içerikle uyumludur. Bu sonuçların yanı sıra, özellikle 2. ve 3. geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulmuş kompozit numunelerinin ısıl analiz

verileri dikkat çekicidir. Geri dönüştürülmüş malzeme oranına bağlı olarak, bu serilerdeki geri dönüştürülmüş bazı kompozitlerin (RR15, RR20, RRR25, RRR30 gibi) $T_{\%50}$ ve T_{maks} sıcaklık değerlerin işlenmemiş kompozit numunenin değerlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Her geri dönüşüm döngüsünden sonra kompozit matris içinde bulunan cam elyafların boylarının kısalması ile; geri dönüştürülebilirlik sayısı ve geri dönüştürülmüş malzeme oranındaki farklılığa bağlı olarak kompozitlerin çeşitli boylarda elyaf içeriyor olmaları, polimer matris ile elyaflar arasındaki fiziksel etkileşimleri doğrudan etkilemektedir. R0 kompozit numunesinin ısıl kararlılığının geri dönüşüm işleminden önemli derecede etkilenmemesi ve hatta bazı geri dönüştürülmüş kompozit numunelerin ısıl kararlılığında gözlenen bu artış, bu kompozitlerde çeşitli boydaki elyafların varlığının iyi bir polimer-elyaf etkileşimi sağlaması ile açıklanabilir [61].

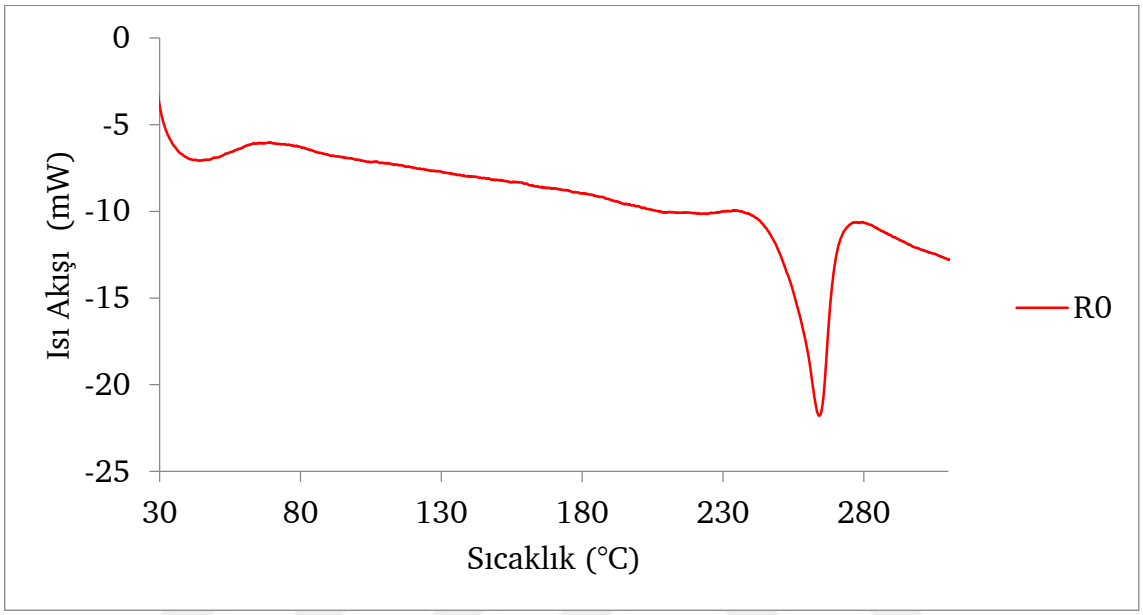
6.2 DSC Analizi

İşlem görmemiş ağırlıkça %30 cam elyaf katkılı PA6.6 kompozit malzemenin, farklı oranlarda geri dönüştürülmüş malzeme içeren ve farklı geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulmuş kompozit malzemelerin erime başlangıç sıcaklıkları (To), erime pik sıcaklıkları (Tm) ve erime entalpileri (ΔH_m) DSC analizi ile saptanmıştır. Tablo 6.2, kompozit malzemelerin DSC analizinden elde edilen verileri ve eşitlik 5.1 kullanılarak hesaplanan yüzde kriastalilik oranlarını (X_c) göstermektedir.

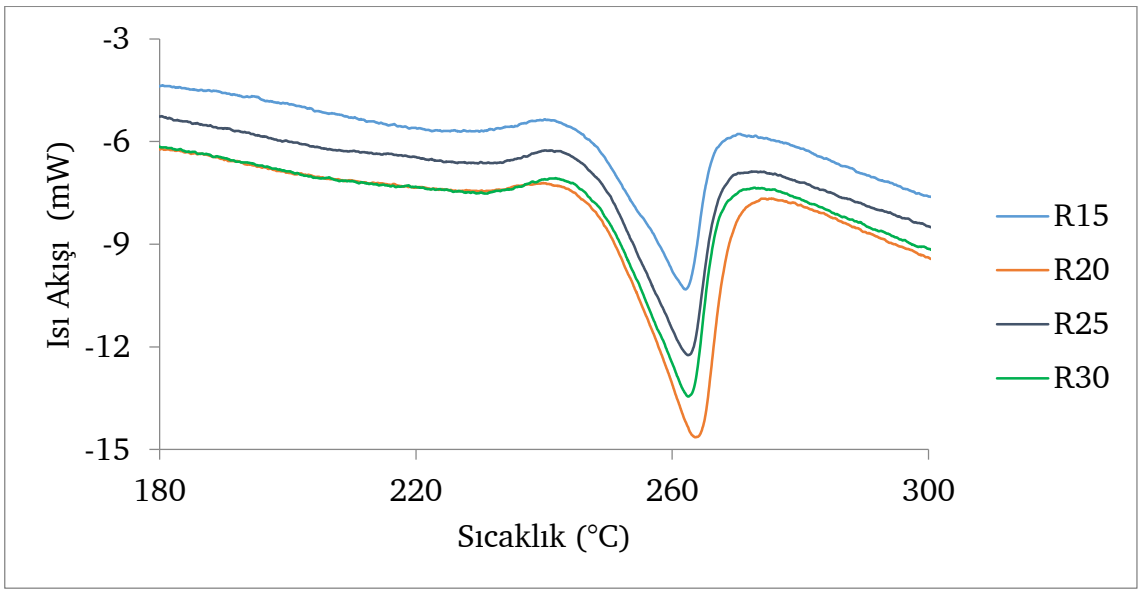
Şekil 6.5, R0 kodlu kompozit malzemenin 30 – 300°C arasında elde edilen DSC termogramını göstermektedir. 253.71 ila 275.92°C arasında karakteristik erime davranışı gösteren PA6.6 polimerinin erime sıcaklığı 264.18°C bulunmuş olup yüzde kristalilik oranı %24.14 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 6.6, birinci geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulmuş ve farklı oranlarda geri dönüştürülmüş malzeme içeren kompozit numunelerinin DSC termogramlarını göstermektedir. Bu serideki tüm numuneler R0 ile aynı erime davranışını göstermiştir. 1. geri dönüşüm döngüsünde ağırlıkça %15 oranında geri dönüştürülmüş malzeme katkısı, ağırlıkça %30 cam elyaf içeren PA6.6

polimerinin erime sıcaklığını 262.09°C'ye düşürmüştür. Birinci döngüde, geri dönüştürülmüş malzeme oranı arttıkça kompozit malzemelerin erime sıcaklığı üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı saptanmıştır. Diğer taraftan bu oranın artmasıyla yüzde kristallilik oranlarında yaklaşık %3'e varan bir azalma meydana gelmiştir.



Şekil 6.5 R0 numunesine ait DSC termogramı



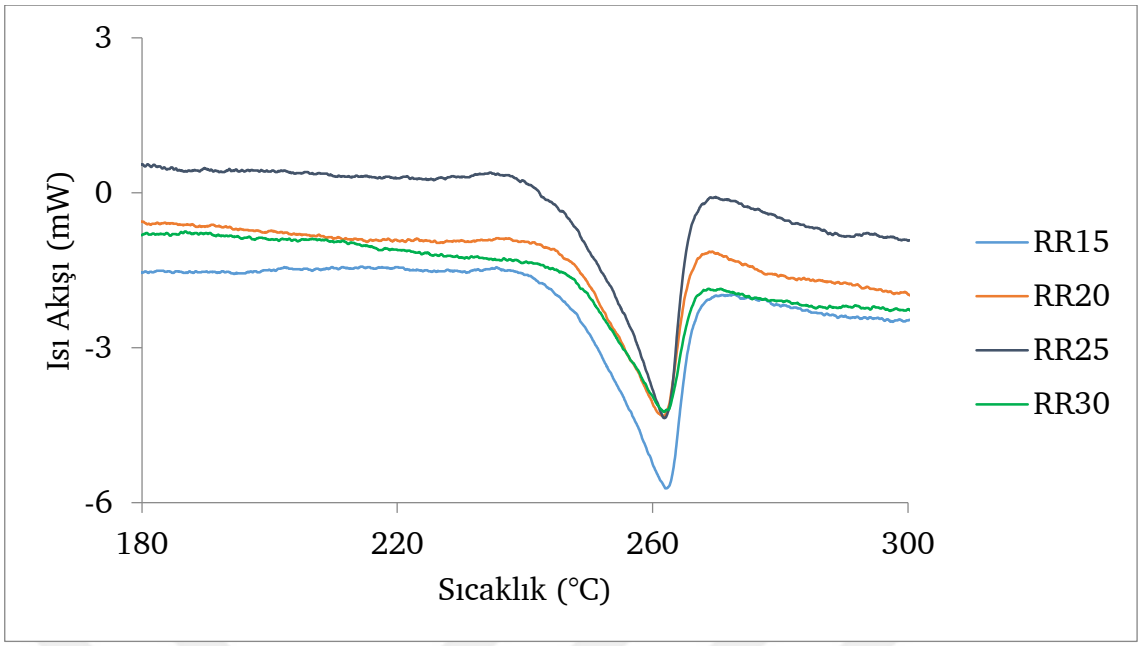
Şekil 6.6 R15, R20, R25 ve R30 numunelerine ait DSC termogramları

İkinci geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulmuş, farklı geri dönüştürülmüş malzeme oranına sahip kompozit numunelerinin DSC termogramları Şekil 6.7'de

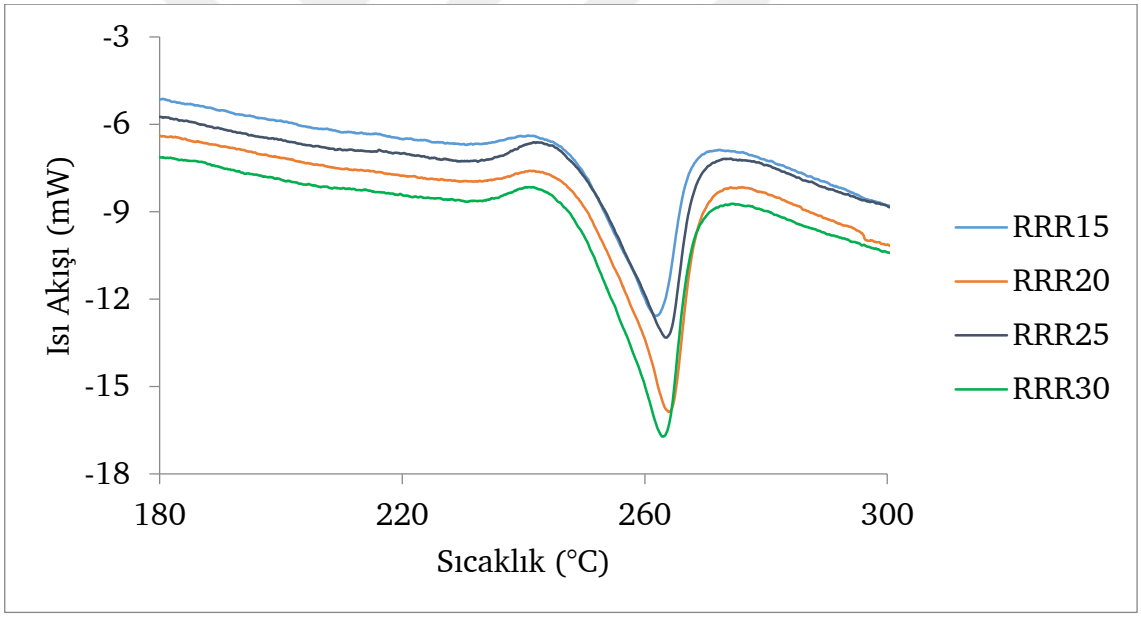
gösterilmiştir. Bu seride ağırlıkça %20 ve üzerinde geri dönüştürülmüş malzeme oranı arttıkça erime sıcaklık değerinin 1. geri dönüşüm döngüsündeki numunelere göre azaldığı görülmüştür. Bununla birlikte ağırlıkça %20 geri dönüştürülmüş malzeme oranına kadar malzemenin yüzde kristallilik değerinde azalma davranışı görülürken geri dönüştürülmüş malzeme oranında %20 üzerine çıkıldığında yüzde kristallilik değerinin ortalama %1 arttığı tespit edilmiştir.

Şekil 6.8, üçüncü kez geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulmuş ve farklı oranlarda geri dönüştürülmüş malzeme içeren kompozit numunelerinin DSC termogramlarını göstermektedir. Erime sıcaklık değerinin ağırlıkça %20 ve %25 geri dönüştürülmüş malzeme oranına sahip kompozit numunelerinde R0 kompozit numunesinin erime sıcaklık değerine oldukça yaklaştığı görülürken ağırlıkça %25 ve üzeri geri dönüştürülmüş malzeme oranına çıkıldıkça yüzde kristalite oranının artma davranışı gösterdiği saptanmıştır.

Sonuç olarak, farklı oranlarda geri dönüştürülmüş malzeme oranına sahip ağırlıkça %30 cam elyaf katkılı PA6.6 kompozit malzemesinin geri dönüşüm döngüsünden sonra erime sıcaklığının ve yüzde kristallilik derecesinin azaldığı ancak geri dönüştürülebilirlik sayısının artması ile %20 üzeri geri dönüştürülmüş malzeme oranına sahip kompozit malzemelerde bu değerlerin bir miktar arttığı saptanmıştır. Literatürde de yer aldığı üzere, geri dönüştürülebilirlik sayısının geri dönüşüm işleminden kaynaklanan zincir kesilmesinin zincir hareketliliğini arttırdığı ve buna bağlı olarak daha küçük ve kusurlu kristalit gelişimini destekleyerek aynı zamanda kristalleşme oranını arttırdığı söylenebilir [62]. Bununla birlikte, farklı geri dönüştürülebilirlik döngülerinde hem azalış hem artış davranış çeşitliliğinin görülmesi enjeksiyon kalıplama prosesinden kaynaklı malzeme yapısında oluşan stres durumlarına dayandırılabilir [63]. Erime sıcaklığındaki ve eltalpideki değişime bakıldığında ise bazı döngülerde artış görülse de özellikle birinci geri dönüşüm döngüsünden sonra önemli bir değişikliğin olmamasının nedeni, yeniden geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulmanın kristal fazın ana özelliklerini değiştirmemesi gerçeğine bağlanabilir [64].



Şekil 6.7 RR15, RR20, RR25 ve RR30 numunelerine ait DSC termogramları



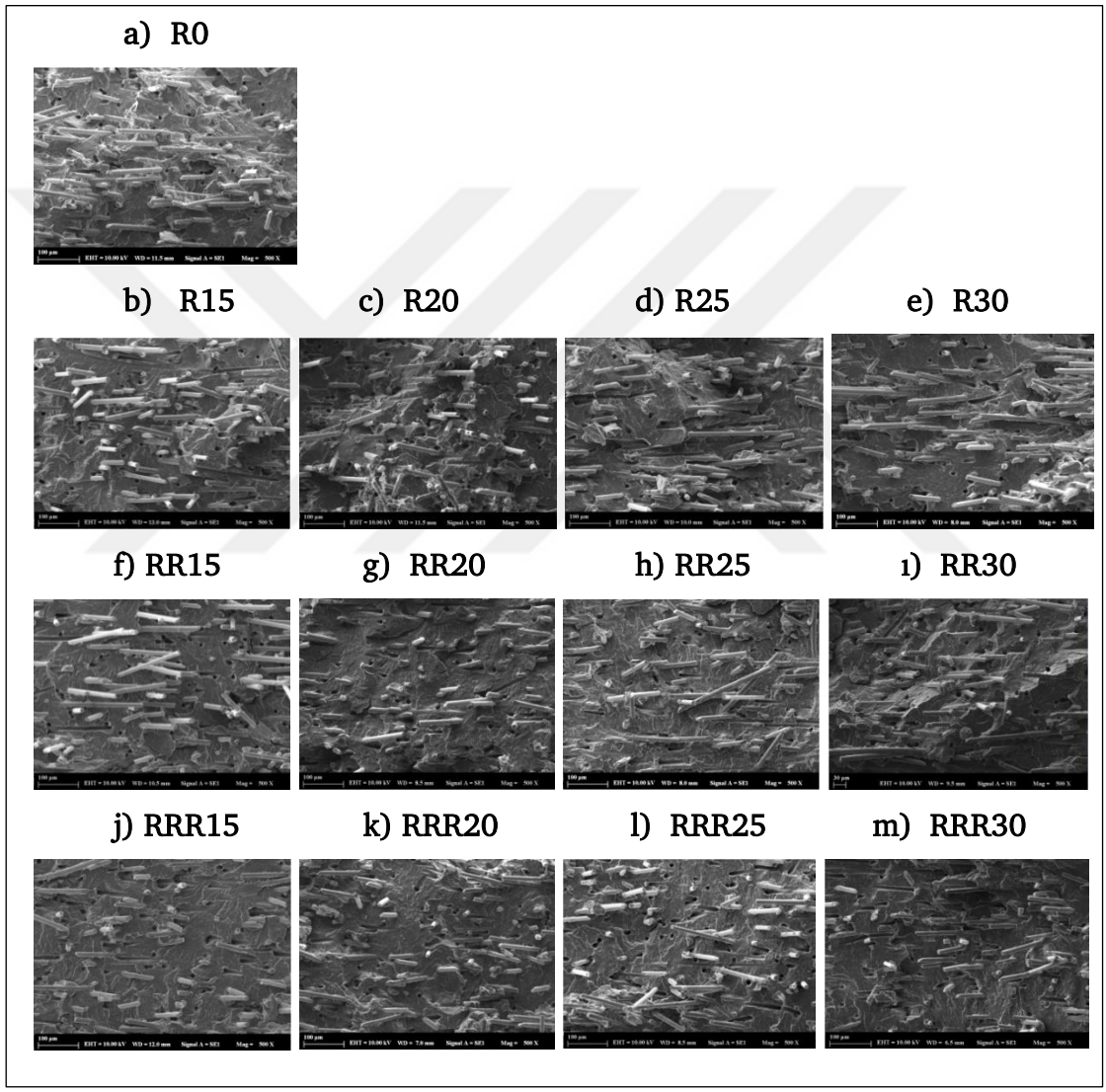
Şekil 6.8 RRR15, RRR20, RRR25 ve RRR30 numunelerine ait DSC termogramları

Tablo 6.2 DSC analizine ait özet veriler

Numune Adı	To (°C)	Tm (°C)	ΔHm (J/g)	Xc (%)
R0	253.71	264.18	47.31	24.14
R15	249.09	262.09	47.10	24.03
R20	249.83	263.62	43.90	22.40
R25	248.14	262.48	41.72	21.28
R30	248.91	262.50	42.84	21.86
RR15	248.97	262.03	41.20	21.02
RR20	248.96	261.70	43.20	22.05
RR25	249.32	261.84	43.11	22.00
RR30	250.00	261.76	44.10	22.50
RRR15	249.72	261.83	42.84	21.86
RRR20	253.65	264.02	42.54	21.71
RRR25	250.03	263.50	43.73	22.31
RRR30	251.08	262.97	44.28	22.59

6.3 SEM Analizi

Geri dönüştürülmüş malzeme oranının ve geri dönüştürülebilirlik sayısının, ağırlıkça %30 oranında cam elyaf içeren PA6.6 kompozit malzemesinin mikroyapısı üzerine etkisini incelemek amacıyla numunelere SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyon kalıplama ile plaka şeklinde elde edilen test numunelerinin kırılmış yüzeyinden 500 büyütmede alınan SEM görüntüleri Şekil 6.9'da verilmiştir.



Şekil 6.9 SEM görüntüleri (500 büyütme)

Şekil 6.6-a'daki R0 işlenmemiş kompozit örneğinin mikrografiği incelendiğinde, hemen hemen tüm elyafların enjeksiyon işleminin akış yönünde hizalandığı görülmektedir. Bu sonuç, diğer elyaf takviyeli kompozitler için bildirilen

davranışa uygundur [67]. R0 örneğinin kırılma yüzeyi üzerinde, uzanan uzun elyafların varlığının belirgin bir şekilde görülmesinin yanı sıra bazı elyafların matristen dışarı çekilerek tamamen ayrılması sonucu oluşmuş boşluklar da mevcuttur.

Etkili kompozitler elde edebilmek için, elyaf uzunluğundaki yıpranmayı en aza indirgemek ve mükemmel bir elyaf-matris ara yüzey mukavemeti sağlamak gerekir. Elyaf uzunluğu, elde edilen kompozitlerin mekanik özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve cam elyaflar, işlem gördükçe kırılabilmektedir [65]. Boyu kısalan cam elyafların matris içerisinde daha homojen bir dağılım göstererek optimum bir ıslanmanın gerçekleşeceği bilinmektedir [66].

Şekil 6.6 b-m'deki SEM görüntülerinden de açıkça görüldüğü gibi PA6.6 polimer matrisi içerisindeki cam elyafların dağılımı ve elyaf boyları kompozite katkılandırılmış geri dönüştürülmüş malzeme oranından ve geri dönüştürülebilirlik sayısından önemli derecede etkilenmektedir. Özellikle, 1. ve 2. geri dönüşüm döngüsüne girmiş kompozit malzemelerde elyaf dağılımının ve yönlenmesinin daha homojen olduğu ve buna bağlı olarak yeterli bir elyaf-polimer ara yüzey yapışmasının sağlandığı söylenebilir. Ancak, geri dönüşüm döngüsü sayısının artması ile matris içerisindeki elyafların boyları kısalmaktadır. Her döngüde elyafların boylarının daha da kısalması sonucu döngü sayısı arttıkça elyaflarının boylarındaki çeşitlilik artmakta ve kompozit içerisinde uzunlu kısalı çok farklı boylarda elyaflar görülmektedir. Geri dönüştürülebilirlik sayısı arttıkça elyaf boylarında ortaya çıkan bu çeşitliliğin matris içinde elyaf dağılımının homojenliğinin azalmasına ve daha gelişigüzel bir elyaf yönlenmesine sebep olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca benzer etki, aynı geri dönüşüm döngüsünde kompozit içerisinde geri dönüştürülmüş malzeme oranının artmasıyla da ortaya çıkmaktadır. Her bir geri dönüşüm döngüsünde oran arttıkça geri dönüşüm işlemi sonucu ortaya çıkan daha kısa boylu cam elyafların miktarında da artış meydana gelmektedir. Özellikle belirli bir geri dönüştürülmüş malzeme oranının üzerinde (ağırlıkça %25'den daha fazla) bu artışın, polimer matris içinde tamamen homojen olmayan bir elyaf dağılımına sebebiyet verdiği görülmektedir. Bu heterojen dağılımda ortaya çıkaran elyaf demetleri, boşluklar gibi yapısal kusurlar olarak kabul edilebilir [68].

Literatürde de bildirildiği üzere, elyafların uzunluğu malzemenin kırılma morfolojisini de etkilemektedir, çünkü kırılma sırasında elyafların çekilerek matristen çıkarılması ve dolayısıyla boşlukların oluşması daha kısa elyafların varlığında çok daha belirgin olarak ortaya çıkar [68]. Bu etkinin, özellikle geri dönüşüm döngüsünün belirli bir sayının üzerinde uygulandığı kompozitlerde polimer fazının morfolojisini önemli derecede değiştirdiği görülmüştür. 3. geri dönüşüm döngüsündeki tüm numunelerin polimer fazında 1. ve 2. geri dönüşüm döngüsünde görülen düzgün polimer fazı görüntüsüne kıyasla daha fazla çatlakların oluştuğu ve elyafların yapıdan ayrılması sonucu oluşan boşlukların arttığı saptanmıştır.

Sonuç olarak; kompozitin kaç kez geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulduğunun ve geri dönüştürülmüş malzemenin kompozite hangi oranda katıldığının, kompozitin mikroyapısını doğrudan etkilediğini söylemek mümkündür. Kompozit yapıda homojenliğin olmaması ve kusurların varlığı o numunenin diğer özelliklerinin kötüleşmesinden de sorumlu olacaktır. Bu durumda; gerçekleştirilen bu SEM analizi ile elde edilen sonuçlar, geri dönüştürülmüş kompozitlerin ısısal, mekanik ve eriyik akış özelliklerindeki davranış değişikliğinin daha iyi anlaşılmasına olanak sağlayacaktır.

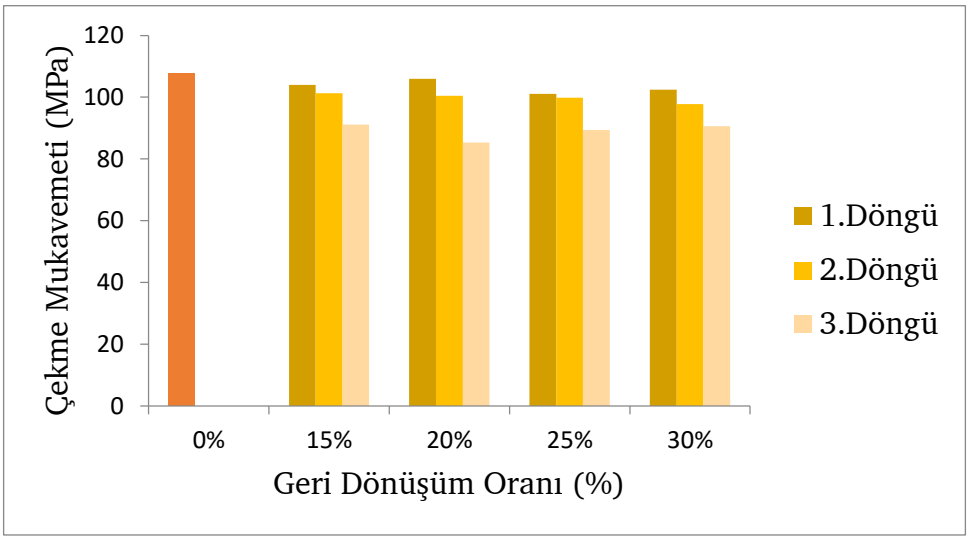
6.4 Çekme Testi

Geri dönüştürülmüş malzeme oranının ve geri dönüştürülebilirlik sayısının elde edilen kompozit malzemelerin mekanik özelliklerindeki etkisini gözlemlemek için numunelere çekme testi uygulanmıştır. Çekme testi sonrasında elde edilen çekme mukavemeti, kopma uzaması ve elastisite modülü değerleri Şekil 6.7'de verilmiştir.

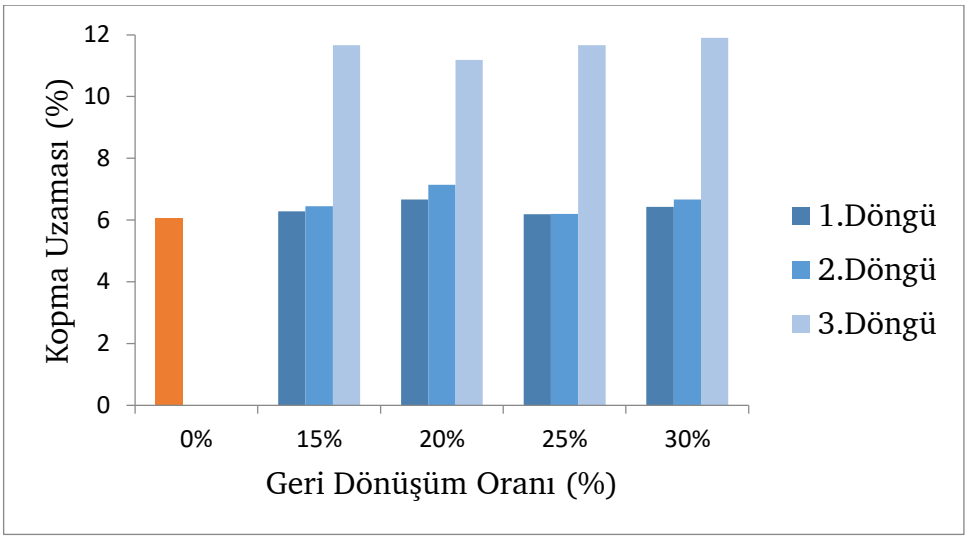
Şekil 6.10'da verilen çekme mukavemeti değerleri incelendiğinde; R0 işlenmemiş kompozit numunesine göre geri dönüştürülmüş malzeme oranından bağımsız olarak 1. geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulmuş kompozit numunelerin çekme mukavemetinde ortalama %4.0, 2. geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulmuş kompozit numunelerin çekme mukavemetinde ortalama %7.2 ve 3. geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulmuş kompozit numunelerin çekme mukavemetinde ortalama %17.2 oranında bir azalma olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 6.12'de verilen elastisite modülü değerleri de; R0 kompozit numuneye kıyasla her bir geri dönüşüm döngüsünden sonra çekme mukavemetinde görülen benzer bir azalma davranışı sergilemiştir. Kopma anındaki uzama miktarlarını gösteren Şekil 6.11'de de görüldüğü gibi; 1. ve 2. geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulmuş kompozit numunelerin R0 kompozit numuneye ile yakın bir davranış gösterdiği, 3. kez geri dönüştürülmüş kompozit numunelerin ise kopma anındaki uzama değerlerinde önemli derecede bir artışın olduğu belirlenmiştir.

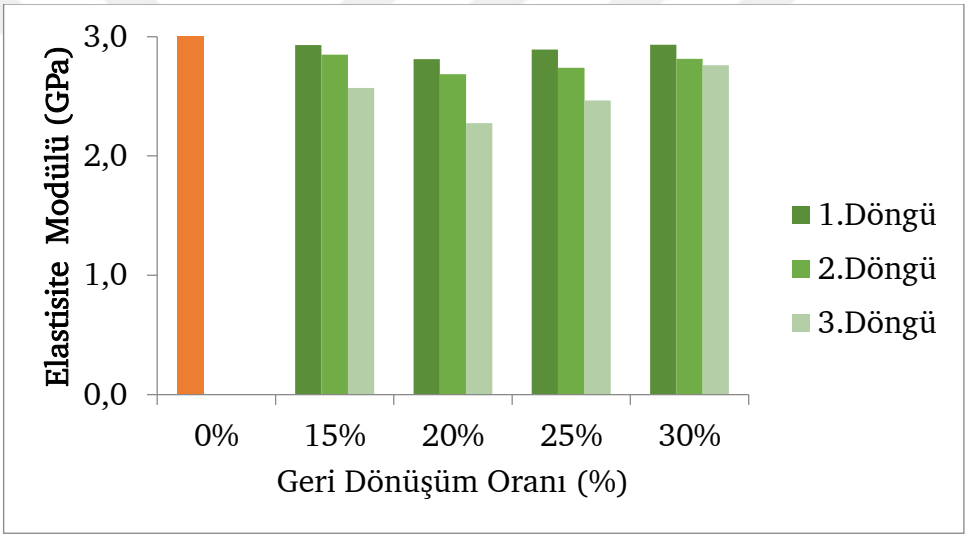
Ayrıca, kompozit içerisindeki geri dönüştürülmüş malzeme oranının kompozitlerin çekme testi sonuçlarına etkisi değerlendirildiğinde; her bir geri dönüşüm döngüsünde kompozitlere katkılandırılan geri dönüştürülmüş malzeme oranının değişmesinin kompozitin bu mekanik özellikleri üzerinde belirgin bir etki yaratmadığı saptanmıştır. Bununla birlikte; her bir geri dönüşüm döngüsünde farklı olmak üzere mekanik özelliklerin davranış değiştirdiği bir optimum geri dönüştürülmüş malzeme oranının da olduğu görülmektedir. Özellikle 2. geri dönüşüm döngüsünde geri dönüştürülmüş malzeme oranının ağırlıkça %25 ve üzerinde kullanılmasının kompozitin mekanik özelliklerini belirgin bir şekilde değiştirdiği söylenebilir.



Şekil 6.10 Geri dönüşüm oranının ve döngü sayısının çekme mukavemetine etkisi



Şekil 6.11 Geri dönüşüm oranının ve döngü sayısının kopma uzamasına etkisi



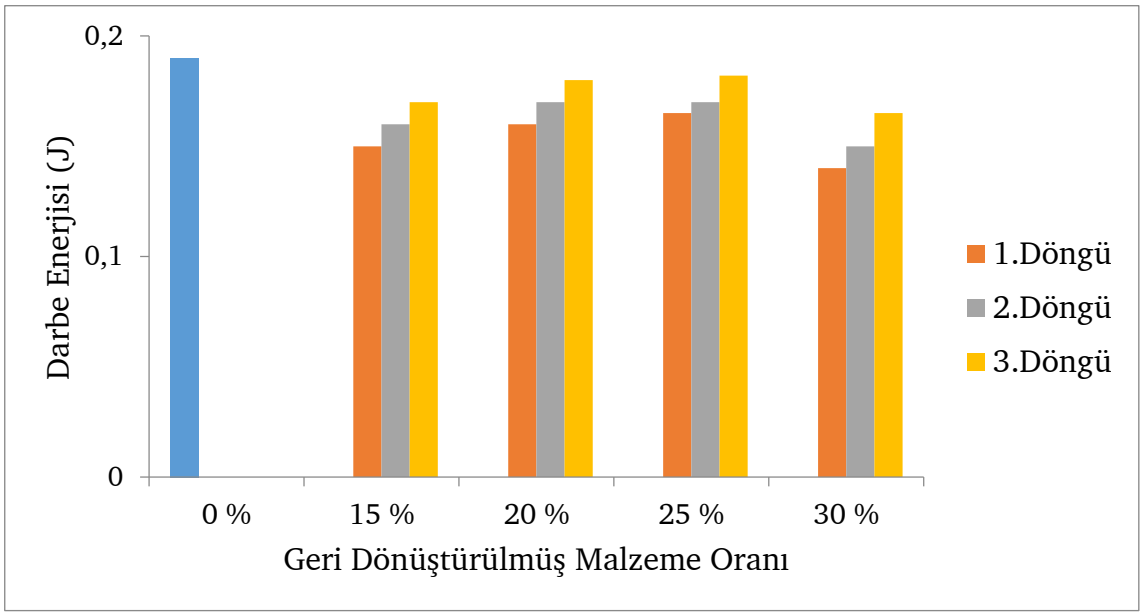
Şekil 6.12 Geri dönüşüm oranının ve döngü sayısının elastisite modülüne etkisi

Geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulmuş elyaf takviyeli termoplastik kompozitlerin mekanik çekme ile ortaya çıkan olası davranış değişiklikleri, geri dönüştürülmüş kompozit içerisindeki elyaf yönlenmesi ve farklı uzunluklardaki elyafların dağılımı arasındaki ilişkiye dayandırılmaktadır [69]. İşlenmemiş R0 kompozit numunesine kıyasla, 3. geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulmuş tüm kompozit numunelerin hem çekme mukavemetinde hem de kopma uzamasında açıkça görülen mekaniksel bozunma, SEM analizi ile de açıkça ortaya konulduğu üzere bu kompozitlerin mikro yapısındaki değişim ile açıklanabilir. Yüksek geri dönüştürülebilirlik sayısında kompozitteki geri dönüştürülmüş malzeme oranının

artmasına bağlı olarak, her geri dönüşüm döngüsünden sonra boyları daha da kısalmış cam elyafların varlığının ve kısa cam elyaf oranının artmasının sonucu olarak kompozit malzemede ortalama elyaf uzunluklarının çeşitliliği gelişigüzel bir elyaf yönlenmesine ve homojenlikten uzak bir elyaf dağılımına neden olmuştur (Şekil 6.6 j-m'de görüldüğü gibi). Bununla birlikte, 3. geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulmuş kompozitlerde görülen matris çatlaklarının varlığının ve cam elyafların polimer matristen ayrılması ile bu fazda meydana gelen boşlukların artmasının da malzemenin çekme özelliklerindeki olumsuz değişimden sorumlu olduğunu söylemek mümkündür.

6.5 Darbe Testi

Farklı oranlarda geri dönüştürülmüş malzeme katkılandırılmış ve 3 kez geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulmuş ağırlıkça %30 oranında cam elyaf içeren PA6.6 kompozit malzemelerin, dinamik bir yük altında absorblayabileceği enerji miktarını tespit ederek darbe davranışlarını ve kırılma tokluklarını incelemek amacıyla Charpy çentik darbe testi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.13, geri dönüştürülmüş malzeme oranı ve geri dönüştürülebilirlik sayısı değişiminin kompozit malzemelerin darbe enerjisi üzerine etkisini göstermektedir.



Şekil 6.13 Geri dönüşüm oranının ve döngü sayısının darbe enerjisine etkisi

Elyaf takviyeli termoplastik kompozit malzemelerinin mekanik özellikleri, elyaf ve polimer matris arasındaki etkileşim yeteneği ile oldukça ilişkilidir. Elyaf-

matris ara yüzey yapışması, farklı boylardaki elyaf konsantrasyonu ve matris sünekliği gibi temel faktörler kompozitin kırılma mekanizmasını ve buna bağlı olarak malzemenin yük taşıma kapasitesini belirlemektedir [70]. İşlenmemiş R0 kompozit malzemesine ait üç numune ile gerçekleştirilen Charpy darbe testi sonucunda ortalama darbe enerjisi değeri 0.19 J olarak bulunmuştur. Bu %30 oranında cam elyaf içeren PA6.6 kompozit malzemesinin 1. geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulması sonrasında elde edilen geri dönüştürülmüş kompozit numunelerinin absorbladığı darbe enerji değerleri ise, R0 kompozit numuneye kıyasla azalmıştır. Ancak, artan geri dönüşüm döngüsü sayısı ile birlikte geri dönüştürülmüş malzeme oranından bağımsız olarak kompozit numunelerinin absorbladıkları darbe enerjisi miktarları artış eğilimi göstermiştir. Bu artış eğilimine rağmen, tüm geri dönüştürülmüş malzeme oranına sahip kompozit numunelerin darbe enerjisi değerleri, R0 kompozit numunesine ait 0.19 J değerine ulaşmamaktadır. Genel olarak, farklı geri dönüştürülmüş malzeme oranına sahip ve farklı geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulmuş tüm kompozit numunelerin R0 kompozit malzemeye kıyasla daha az enerji absorblamasının nedeni, elyaf kırılması sonucu elyaf uçlarının sayısındaki artışla açıklanabilir. Çünkü elyaf uçlarında uygulanan bir yük; yıkıcı çatlak ilerlemesi meydana gelmeden önce, çatlak ilerlemesi sırasında daha kısa lifler için daha düşük enerji emilimi ile meydana gelen bir matris çatlağı oluşumunu başlatabilen gerilim konsantrasyonuna yol açar [10].

Buna ek olarak, geri dönüştürülmüş kompozitler birbirleriyle kıyaslandıklarında; geri dönüştürülmüş malzeme oranından bağımsız olarak geri dönüştürülebilirlik sayısının artmasıyla absorblanan darbe enerjisinde tespit edilen artış, kompozit malzemelerin sünekliğinin arttığını da göstermektedir. Hassan ve arkadaşları, cam elyaf kırılma mekanizmasını inceledikleri araştırmalarında; kompozitlerin kırılması sırasında uzun elyafların matristen çekilerek çıkmak yerine daha kırılgan bir şekilde kırılma eğiliminde olduklarını ve kompozite daha az bir kırılma enerjisi kattıklarını gösterdiler. Buna karşın, kısa elyafların ise kırılma sırasında elyaf çekme mekanizması ile daha sünek bir şekilde kırılma eğiliminde oldukları ve kompozite daha fazla kırılma enerjisi sağladıkları görüldü [71]. Kısa elyaflar ile takviyelendirilmiş termoplastiklerde kırılma mekanizmalarını

araştıran Blumentritt ve arkadaşları da; arayüzde meydana gelen kırılmalarda elyafların matris malzemesine çok az yapışarak veya hiç yapışmadan matristen çekildiğini ve çok az sayıda elyafın kırıldığını görmüşlerdir. Matris ve elyaflar arasında ara yüzey kuvvetleri güçlü olduğunda ise; elyaf kırılmasının baskın olduğunu ve kırılma sırasında sadece uçları kırılma yüzeyine yakın olan elyafların çekildiğini tespit etmişlerdir [72]. Sonuç olarak, elyaflar genellikle güçlü fakat kırılgan, matrisler zayıf fakat tok olduğundan; düşük tokluğa sahip yüksek mukavemetli kompozitlerde elyaf kırılmaları görülürken, düşük mukavemetli tok kompozitlerde elyafların çekilerek ayrılması görülmektedir. Enjeksiyonla kalıplanmış kısa elyaf takviyeli kompozit bir malzemede termoplastiğin makroskobik davranışı, doğrusal olmayan termoplastik matris ve elastik kısa elyaflar arasındaki etkileşimlerden kaynaklanır [71].

Buna göre; geri dönüştürülmüş kompozit numuneleri arasında özellikle 3. geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulmuş kompozit numunelerinin absorbladığı daha yüksek darbe enerji değerlerinin, geri dönüşüm işlemi sayısı arttıkça ortaya çıkan daha kısa boylu elyafların varlığının ve bu elyafların matris ile daha güçlü etkileşimlerinin bir sonucu olduğunu söylemek mümkündür. Buna karşın, geri dönüştürülmüş malzeme oranının darbe enerjisi miktarları üzerine etkisi incelendiğinde; her bir geri dönüşüm döngüsünde darbe enerjisine daha yüksek katkının optimum bir geri dönüştürülmüş malzeme oranında sağlandığı görülmüştür. Geri dönüştürülmüş cam elyaf katkılı PA6.6 geri dönüştürülmüş kompozit malzemelerinin belirli oranlarda tespit edilen daha düşük darbe enerjisi değerleri, kısalan elyafların polimer matris içerisinde dağılımlarının homojenlikten uzaklaşması ile ilişkilendirilebilir.

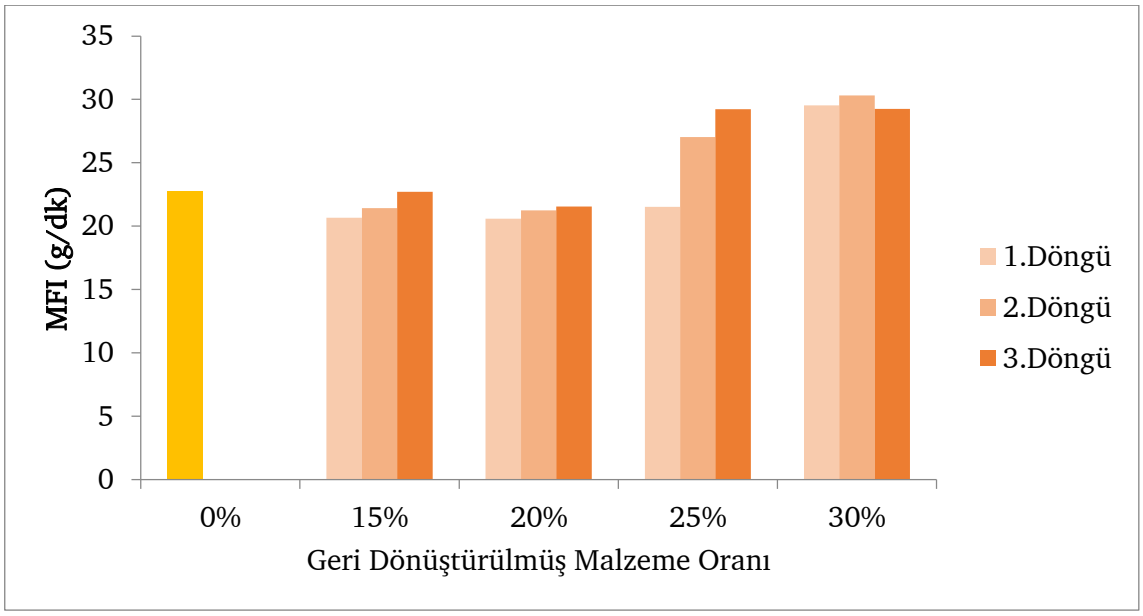
6.6 Sertlik Analizi

Geri dönüştürülmüş malzeme oranının ve geri dönüştürülebilirlik sayısının malzeme sertliğine olan etkisini incelemek için kompozit numunelerin sertlik değerleri ölçülmüştür. Ağırlıkça %30 cam elyaf takviyeli PA6.6 işlenmemiş numunenin Shore sertliği 83 olarak bulunmuştur. Geri dönüştürülmüş kompozit malzemelerin, geri dönüşüm döngüsünden ve içerdiği geri dönüştürülmüş malzeme oranından bağımsız olarak Shore sertliklerinin 81 ila 83 arasında

değiştiği görülmüştür. Buna göre, ağırlıkça %30 cam elyaf takviyeli PA6.6 kompozit malzemesinin Shore sertliğinin uygulanan geri dönüşüm işleminden önemli derecede etkilenmediği söylenebilir.

6.7 MFI Analizi

Ağırlıkça %30 cam elyaf takviyeli PA6.6 kompozit malzemesinin reolojik özelliği üzerine geri dönüştürülmüş malzeme oranının ve geri dönüştürülebilirlik sayısının etkisini incelemek amacıyla eriyik akış indeksi (MFI) analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.11, işlenmemiş R0 ve geri dönüştürülmüş kompozit numunelerinin MFI değerlerini göstermektedir.



Şekil 6.14 Geri dönüşüm oranının ve döngü sayısının eriyik akış indeksine etkisi

İşlenmemiş R0 kompozit numunesinin MFI değeri 22.73 g/dk bulunmuştur. Şekil 6.11'deki MFI değerlerinden de açıkça görüldüğü üzere, elyaf takviyeli PA 6.6 kompozit malzemesinin eriyik akış davranışının uygulanan mekanik geri dönüşüm işleminden, kompozitteki geri dönüştürülmüş malzeme oranından ve geri dönüşüm döngü sayısından önemli derecede etkilenmektedir. Kompozit malzeme sadece 1 geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulduğunda ve ağırlıkça %15-25 oranında geri dönüştürülmüş malzeme ile katkılandırıldığında, bu geri dönüştürülmüş kompozit malzemelerin MFI değerlerinin işlenmemiş kompozit malzemenin değerine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Aynı davranış ağırlıkça %15-20 oranında geri dönüştürülmüş malzeme içeren 2. ve 3. kez geri

dönüşüm döngüsüne tabii tutulmuş kompozit malzemelerde de ortaya çıkmaktadır. Elyaf uzunluğunun kompozitin reolojik özelliklerini etkilediği bilinmektedir [8]. Her geri dönüşüm döngüsünden sonra cam elyaf boyları kısalmakta ve geri dönüştürülmüş malzeme oranının artmasıyla da kompozit içerisinde daha kısa boylu elyafların oranı da artmaktadır. Özellikle 1. geri dönüşüm döngüsünde ağırlıkça %25'e kadar geri dönüştürülmüş malzeme oranı, 2. ve 3. geri dönüşüm döngülerinde ağırlıkça %20'ye kadar geri dönüştürülmüş malzeme oranı varlığında gözlenen MFI değerlerindeki azalma dolayısıyla kompozitin viskozitesindeki artış polimer zincirlerinin hareketliliğinin azaldığını göstermektedir [73]. Buna göre; bu kompozitler için elyafların uzunluğunun ve belirli uzunluğa sahip elyaf oranlarının, matrisin hareketliliğini sınırlamada yeterli olduğu sonucuna varılabilir.

Diğer taraftan, 2. ve 3. geri dönüşüm döngülerinde geri dönüştürülmüş kompozit malzeme oranının ağırlıkça %25 oranında kullanılmasının ve tüm döngüler için bu oranın ağırlıkça %30 oranına çıkmasının kompozit malzemelerin MFI değerlerini önemli derecede arttırdığı gözlemlenmiştir. Şöyle ki; özellikle daha yüksek oranda geri dönüştürülmüş malzeme içeren kompozitlerin daha fazla geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulması ile MFI değerlerinin daha da arttığını söylemek mümkündür. Elyaf takviyeli termoplastik kompozitlerde eriyik davranış, elyaf uzunluğu dağılımından ve matrisin bozunmasından etkilenmektedir [8]. Her geri dönüşüm döngüsünden sonra kısalan cam elyaf boyları ve geri dönüştürülmüş malzeme oranının artmasıyla da kompozit içerisinde daha fazla oranda daha kısa boylu elyafların varlığı, bu kompozitlerdeki elyafları matrisin hareketine direnmede daha az etkili hale getirir ve viskozite düşer [74]. Bununla birlikte; genel olarak tüm geri dönüştürülmüş malzeme oranları için geri dönüşüm döngüsü arttıkça MFI değerlerinin arttığı dolayısıyla kompozitlerin eriyik viskozitesinin azaldığı görülmektedir. Termoplastik matris her geri dönüşüm işlemi döngüsünde yeniden öğütme ve yeniden kalıplama işlemleri sonucu ısıl ve mekanik yaşlanmaya uğramaktadır. Malzeme tekrar tekrar işlendikçe polimer zincirlerinde meydana gelen kırılmalar nedeniyle malzemenin mekanik bozunmasından dolayı polimer zincirleri kısalır, polimerin moleküler ağırlığında

bir düşüş meydana gelir ve bu da viskoziteyi düşürür [63]. Ancak, geri dönüşümün tekrarlanmasıyla çok kısa liflerin tekrar kırılma olasılığı düşük olduğundan, liflerin kırılmasına bağlı olarak malzemenin bozunması giderek daha az önemli hale gelir [8]. Bu etki, %30 geri dönüştürülmüş malzeme oranına sahip ve 3. geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulmuş kompozit malzemenin MFI değerinin çok farklı olmayışının nedenini de açıklamaktadır.

7
SONUÇ VE ÖNERİLER

Ağırlıkça %30 cam elyaf takviyeli PA6.6 termoplastik malzemesinden üretilen otomotiv kaput altında kullanılan bağlantı elemanı parçasının enjeksiyon kalıplama ile üretimi sırasında oluşan atık parçaları, mekanik geri dönüşümle granül haline getirilerek ağırlıkça %15, %20, %25 ve %30 oranlarında işlenmemiş malzemeye katkılandırılmıştır. Elde edilen dört farklı kompozit malzemenin kullanılmasıyla üretilen bağlantı elemanı parçaları tekrar mekanik geri dönüşüme uğratılarak granül haline getirilmiştir. Toplam 3 kere tekrarlanan geri dönüşüm işlemi sonucunda farklı geri dönüştürülmüş malzeme oranının ve farklı geri dönüştürülebilirlik sayısının malzemenin mekanik, termal ve morfolojik özelliklerindeki değişimi gözlemlemek için malzeme karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen karakterizasyonlar ile :

- TGA-DTG sonuçlarında; R15, R20, R25 ve R30 kompozit numunelerinin R0 numuneye göre daha yüksek bir hızda bozunduğu saptanmıştır. RR15, RR20 numunelerinin T_{maks} değerinin 453.78°C'ye, RRR25 ve RRR30 kompozit numunelerinin T_{maks} değerinin 448.35°C'ye kadar yükseldiği buna bağlı olarak ısıl bozunma hızının yavaşlayıp 445.15°C T_{maks} değerine sahip R0 kompozitine göre daha yüksek ısıl kararlılığa sahip olduğu tespit edilmiştir.
- DSC sonuçlarında; R15, R20, R25 ve R30 numunelerinin yüzde kristallilik değerlerinin R0 kompozit numuneye göre %3 azaldığı görülmüştür. Geri dönüşüm döngüsüne bağlı olarak %20 ve üzeri geri dönüştürülmüş malzeme oranı arttıkça yüzde kristalilik derecesinin arttığı görülmüştür. R0 numuneye göre geri dönüştürülmüş kompozit numunelerde azalan erime davranışı görülürken RRR20 ve RRR25 numunelerinin R0 numuneye benzer davranış göstererek erime sıcaklığının arttığı saptanmıştır.

- SEM analizinde; R0 kompozit numunesine göre geri dönüştürülmüş malzeme oranı ve geri dönüştürülebilirlik sayısı arttıkça elyaf boyunun kısalması nedeniyle ortaya çıkan farklı elyaf boy çeşitliliğinin, matris içinde elyaf dağılımının homojenliğini azalttığı ve daha gelişigüzel bir elyaf yönlenmesine sebep olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, özellikle ağırlıkça %25'den daha fazla geri dönüştürülmüş malzeme oranına sahip numunelerde açıkça görülmektedir. 3. geri dönüşüm döngüsündeki tüm numunelerin polimer fazında çatlakların ve elyafların yapıdan ayrılması sonucu oluşan boşlukların arttığı da saptanmıştır.
- Çekme testinde; geri dönüştürülebilirlik sayısı arttıkça numunelerin çekme mukavemet değerlerindeki R0 kompozitine göre sırayla ortalama %4.0, %7.2 ve %17.2 oranında görülen azalma davranışı, elastisite modülü değerlerinde de görülmüktedir. 3. geri dönüşüm döngüsüne ait kompozit numunelerinin kopma anındaki uzama miktarının ise hem %6 civarında uzama değeri gösteren R0 numuneye hem de önceki geri dönüşüm döngülerinde elde edilmiş kompozit numunelerine göre ortalama %11'lere çıkarak önemli bir artış gösterdiği tespit edilmiştir. Geri dönüştürülmüş malzeme oranınna bakıldığında RR25 ve RR30 numunelerinin mekanik özelliklerinde belirgin değişikliklerin olduğu buna bağlı olarak her bir geri dönüşüm döngüsünde farklı olmak üzere mekanik özelliklerin davranış değiştirdiği bir optimum geri dönüştürülmüş malzeme oranının olduğu saptanmıştır.
- Derbe testinde; R0 kompozit numunesinin absorbladığı darbe enerjisi 0.19 J bulunmuştur. R15, R20, R25 ve R30 kompozitlerinin R0 kompozitine göre absorbladıkları darbe enerjisi daha az olurken geri dönüştürülmüş malzeme oranı ve geri dönüştürülebilirlik sayısı arttıkça elyaf-matris arasındaki etkileşimin artması ve buna bağlı optimumum elyaf oranın sağlanması ile darbe enerji değerlerinin arttığı, ancak yine de tüm kompozit numunelerin R0 numuneye göre daha az enerji absorbladıkları görülmüştür.
- Sertlik analizinde; R0 numunenin Shore sertlik değeri 83 olarak bulunmuş olup geri dönüştürülmüş kompozit malzemelerin, geri

dönüşüm döngüsünden ve içerdiği geri dönüştürülmüş malzeme oranından bağımsız olarak Shore sertliklerinin 81 ila 83 arasında değiştiği görülmüştür.

- MFI analizinde; MFI değeri 22.73 g/dk olarak bulunan R0 kompozit numunesine ağırlıkça %25 ve üzerinde geri dönüştürülmüş malzeme katkılandırıldığında ve geri dönüşüm döngüsü her arttırıldığında kompozit malzemenin eriyik haldeki akışkanlığının arttığı ve RRR30 kompozit numunesinde en yüksek MFI değerinin 30.31 g/dk'ya ulaştığı tespit edilmiştir.

Tüm bu sonuçlar neticesinde; ağırlıkça %30 cam elyaf katkılı PA6.6 malzemesine %15 ila %30 oranlarında geri dönüştürülmüş malzeme katkılandırılarak ve bir kez geri dönüşüm döngüsüne tabii tutularak elde edilen kompozit numunelerin, ikinci kez geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulan ağırlıkça %25'e kadar geri dönüştürülmüş malzeme oranına sahip kompozit numunelerinin ve üçüncü kez geri dönüşüm döngüsüne tabii tutulmuş ağırlıkça %20'e kadar geri dönüştürülmüş malzeme oranına sahip kompozit numunelerinin optimum oranda elyaf boyuna, elyaf-arayüz etkileşimine, matris içindeki elyaf dispersiyonundaki homojen dağılıma, matris fazdaki düzgün faz oranına ulaşıldığı sürece işlenmemiş malzemenin mekanik, termal, morfolojik ve reolojik özelliklerine benzer ya da daha iyi özelliklerin sağlandığı görülmektedir.

KAYNAKÇA

[1] R. Usta, T. Şıpka, "Polimerik Kompozit Sektöründe Çevre ve İş Sağlığı Güvenliği", Polimerik Kompozitler Sempozyumu ve Sergisi, 2006.

[2] Grand View Research Company. "Automotive Plastics Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product, By Application, By Process, By Region, and Segment Forecasts 2020 – 2027", Market Analysis Report, 2020.

[3] P. Khemka, "Automotive Plastics, Plastic Industry", Adapt Advanced Plastic Tehnologies Website, 2020.

[4] J.W. McAuley, "Global Sustainability and Key Needs in Future Automotive Design" Environment Science Technology", 37, 5414–5416, 2003.

[5] E. Kuram, E. Tasci, A.I. Altan, M.M. Medar, F. Yilmaz, B. Ozcelik, "Investigating the Effects of Recycling Number and Injection Parameters on The Mechanical Properties of Glass-fibre Reinforced Nylon 6 Using Taguchi Method", Materials & Design,49, 139–150, 2013.

[6] Council of the European Parliament, " Directive 2000/53/EC of The European Parliament and of The Council on End-of Life Vehicles", Official Journal of the European Union, 34, 2000.

[7] C. Vatan, "Recycling of Plastic Material in Design World: Examples From Automotive Industry", Conference Paper, 2003.

[8] M. Pietroluongo, E. Padovano, A. Frache, C. Badini, "Mechanical Recycling of An End-of-life Automotive Composite Component", Sustainable Materials and Technologies, 2019.

[9] P.A, Eriksson, A.C. Albertsson, P. Boydell, K. Eriksson, JAE. Manson, "Reprocessing of Fiberglass Reinforced Polyamide 66: Influence on Short Term Properties", Polymer Composites, 17(6),823–9,1996.

[10] P.A. Eriksson, A.C. Albertsson, P. Boydell, G. Prautzsch, JAE. Manson. "Prediction of Mechanical Properties of Recycled Fiberglass Reinforced Polyamide 66", Polymer Composites, 17(6),830–9, 1996.

[11] A. Bernasconi, D. Rossin, C. Armanni, "Analysis of The Effect of Mechanical Recycling Upon Tensile Strength of A Short Glass Fibre Reinforced Polyamide 6,6", Engineering Fracture Mechanics, 627–641, 2007.

[12] MAJ. Lozano-González, MAT. Rodriguez-Hernande, EA. Gonzalez-De Los Santos, J. Villalpando-Olmos, "Physical–Mechanical Properties And Morphological Study on Nylon-6 Recycling By Injection Molding", Polymer Science, 76, 851–8, 2000.

[13] T.A. Osswald, G. Menges, Material Science of Polymers for Engineers, Third Edition, Hansen, 2012.

[14] K. Balani, V. Verma, A. Agarwal, R. Narayan, Physical, Termal and Mechanic Properties of Polymers, Biosurfaces: A Materials Science and Engineering Perspective, 2015.

[15] M. Mısır, “Yeni Başlatıcı Sistemleri İle ε- Kaprolaktonun Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP) ve Çeşitli Monomerlerin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)”, Doktora Tezi, 2011.

[16] Y.C. Demir, “Faklı Isıl Koşulların Yüksek yoğunluklu Polietilen Malzemelerin Mekanik Performans ve Yapısal Özellikleri Üzerine Etkileri”, Yüksek Lisans Tezi, 2019.

[17] MEGEP, Polimer Teknolojisi, Polimerlerin Fiziksel Özellikleri 2, T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Ankara, 26, 2006.

[18] MEGEP, Polimer Teknolojisi, Polimerlerin Fiziksel Özellikleri 2, T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Ankara, 37-38, 2006.

[19] E.S. Zorlu, “Otomotiv Endüstrisinde Kullanılan Geri dönüştürülmüş PC (polikarbon) Malzemesi Üzerine Bir Çalışma”, Yüksek Lisans Tezi, 2018.

[20] H. Bayram, “Ekstrüzyon Yönteminde Sıcaklık, Ekstrüzyon Hızı ve Sürtünme Parametrelerinin Profil Kalitesine Etkisinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, 2008.

[21] H. Özer, “Sürekli Cam Elyaf Takviyeli Termoplastik Kompozit Malzemelerin Geliştirilmesi ve Mekanik Özelliklerin Deneysel Olarak Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, 2015.

[22] M.Ç. Erik, “Otomotiv Gövde İmalatında Kullanılan Polimer Malzemelerin enerji Sönümleme Yetekneklerini İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, 2019.

[23] H.F. Mark, “Combustion of Polymers and Its Retardation”, 2012.

[24] R.W. Moncrieff, “Man-made fibres”, Newness-Butterwords London, Chapter 29, 333-336, 1975.

[25] K.Ş. Tuncel, “Poli (Hekzametilen Adipamid) Liflerinin Çeşitli Yöntemlerle Karakterizasyonu”, Türkiye Teknoloji ve Uygulamalı Bilimler Dergisi-Turkish Journal of Applied Sciences and Technology 2(1): 1-10,2019.

[26] M.Şener, “Otomotiv Endüstrileri İçin Poliamid Matrisli Kompozitlerin Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, 2020.

[27] E. M. Pearce, S. W. Shalaby, and R. H. Barker, “Retardation of combustion of polyamides”, Flame-Retardant Polymeric Materials, Springer, 1975.

[28] T. Yokozawa, A. Yokoyama, “Chain-Growth Polycondensation: Living Polymerization Nature in Polycondensation and Approach to Condensation Polymer Architecture”, Polymer Journal, 2004.

[29] L. Martino, L. Basilissi, H. Farina, M. A. Ortenzi, E. Zini, G. Di Silvestro, M. Scandola, “Bio-based polyamide 11:Synthesis, rheology and solid-state properties of star structures”, European Polymer Journal, Vol.59, 2014.

[30] W. Griehl , D. Ruestem, "Nylon 12-Preparation, Properties, and Applications" Ind. Eng. Chem., vol. 62, pp 16–22, 1970.

[31] İ.N. Yılmaz, “Cam Elyaf Katkılı Poliamid 66/Poliftalamid Karışımlarının Hazırlanması ve Otomotiv Sektöründe Kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, 2017.

[32] J. Rajeshbijwe, U. Tewari, “Abrasive Wear Performance of Various Polyamides”, Wear 252, 769–776, 2002.

[33] J. Zimmerman, M.I. Kohan, “Nylon–Selected Topics. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry”, 39(15), 2565-2570, 2001.

[34] M. Lewin, S. Atlas, Eli M. Pearce, Flame-Retardant Polymeric Materials içinde, New York: Plenum Press,1-15, 2012.

[35] Jr. C.E. Carraher Jr, R.B. Seymour, “Structure - Property Relationships in Polymers” Springer Science & Business Media, 2012.

[36]F. C. Campbell, “Introduction to Composite Materials”, Structural Composite Materials, 2020.

[37] A.İ Kaya, “Kompozit Malzemeler ve Özellikleri”, Putech&Composites, 38-45, 2016.

[38] L. Guglani, T. Gupta, “Wear and mechanical properties of Nylon 66–Al2O3 microcomposite”, Journal of Reinforced Plastics and Composites, 36(17), 1254–1262, 2017.

[39] H.Sun, Z. Fang, T. Li, F. Lei, F. Jiang, D. Li, D. Sun, “Enhanced mechanical and tribological performance of PA6.6 nanocomposites contaning 2D layered α-zirconium phospahe nanoplatelets with different sizes”, Advanced Composites and Hybris Materials, 2019.

[40] R. Demirsöz, N. Yasar, M.E. Korkmaz, M. Günay, K. Giasin, D.Y. Pimenov, M. Aamir, H. Unal, “Evaluation of the Mechanical Properties and Drilling of Glass Bead/Fiber-Reinforced Polyamide 6.6 (PA 6.6)-Based Hybrid Polymer Composites”, Materials, 2022.

[41] İ. Yaşar, F. Arslan, “Sürekli Cam Elyaf Takviyeli Polyester Matrisli Kompozitlerde Elyaf Hacim Oranı ve Elyaf Doğrultusunun Tribolojik Özelliklere 78 Etkisi”, Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences, 24: 181- 191, 2000.

[42] Ş. Bayraktar, Y. Turgut, “Elyaf Takviyeli Polimer Kompozit Malzemelerin Talaşlı Şekillendirilebilirliği”, 1st International Symposium on Plastic and Rubber Technologies and Exhibition, 29-31 Mayıs 2013.

[43] Z. A. Mohd Ishak, J. P. Berry, “Effect of moisture absorption on the dynamic mechanical properties of short carbon fiber reinforced nylon 6. 6”, Polymer Composites, 15(3), 223–230, 1994.

[44] A. Genç, “Karbon Elyaf ve Karbon Nanotüp Katkılı Poliamid 6 Polimer Kompozit Malzemesinin İşlenebilirlik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, 2019.

[45] L.Loureiro, V. H. Carvalho, S. Helena, P. Bettini, “Reuse P-Aramid From Industiral Waste As Reinforcement Fiber in Polyamide 6.6” vol.56, 2016.

[46] D. Rosato, D. Rosato, Reinforced Plastics Handbook 3rd Edition, Elsevier Science & Technology Books, 2004.

[47] A.B. Strong, “Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods and Applications”, 1991.

[48] T. Sathishkumar, S. Satheeshkumar, J. Naveen, “Glass fiber-reinforced polymer composites – A review”, Journal of Reinforced Plastics and Composites, syf. 1258–1275, 2014.

[49] J. Njuguna, Z. Mouti, K. Westwood, “Toughening mechanisms for glass fiber-reinforced polyamide composites”, Toughening Mechanisms in Composite Materials, Elsevier, 2015.

[50] A. Hassan, R. Yahya, A. H. Yahaya, A. R. M. Tahir, P. R. Hornsby, “Tensile, Impact and Fiber Length Properties of Injection-Molded Short and Long Glass Fiber-Reinforced Polyamide 6,6 Composites”, Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2004.

[51] N. Sato, T. Kurauchi, S. Sato, O. Kamigaito, “Reinforcing Mechanism by Small Diameter Fiber in Short Fiber Composite”, Journal of Composite Materials, 1998.

[52] J. L. Thomason, “Structure–property relationships in glass-reinforced polyamide, part 1: The effects of fiber content”, Polymer Composites, 2006.

[53] D. Frihi, A. Layachi, S. Gherib, G. Stoclet, K. Masenelli-Varlot, H. Satha, R. Seguela, “Crystallization of glass-fiber-reinforced polyamide 66 composites: influence of glass-fiber content and cooling rate”, Composites Science and Technology, 2016.

[54] M.A. Fentahun, M.Savaş, “Material Used Automotive Manufacture and Material Selection Using Ashby Charts”, Material Science, syf. 40-54, 2018.

[55] I. Tiseo, “Global plastic production 1950-2020”, Statista, 2022.

[56] S. Oran, M.A. Taşdelen, “Plastik Geri Döüşümde Zorluklar ve Fırsatlar”, Yalova Üniversitesi, 2016.

[57] R. Francis, Recycling of Polymers: Methods, Characterization and Applications; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2016

[58] G. A. Olah, A. Goeppert, G.S Prakash, “Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons”, 74, 487–498, 2008.

[59] J.E. Crespo, F. Parres, M.A. Peydro, R. Navarro, Polym. Eng. Sci., 53, 679, 2013.

[60] K.H. Su, J.H. Lin, C.C. Lin, “Influence of reprocessing on the mechanical properties and structure of polyamide 6”, Journal of Materials Processing Technology, 2007.

[61] B. Yi Lee, C. Woo Jo, C. Up Shim, S. J. Lim, Y. C. Kim, “Effect of Thermal History on the Physical Properties of Nylon66”, Appl. Chem. Eng., Vol. 25, No. 1, February 2014.

[62] J.E. Crespo, F. Parres, M.A. Peydro, R. Navarro, “Study of Rheological, Thermal, and Mechanical Behavior of Reprocessed Polyamide 6”, Polymer Engineering and Science, 2013.

[63] H. Ghasemi, A. Mirzadeh, P. J. Bates, M. R. Kamal, “Effect of Polyamide 66 on the Mechanical and Thermal Properties of Post-Industrial Waste Polyamide 6”, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2014.

[64] I. Goitisolo, J. I. Eguiazábal, J. Nazábal, “Effects of reprocessing on the structure and properties of polyamide 6 nanocomposites”, Polymer Degradation and Stability, 2008.

[65] M.G. Wyzgoski, G.E. Novak, “Stress cracking of nylon polymers in aqueous salt solutions”, Journal of Materials Science, 22(7): 2615-2623, 1987.

[66] J., Wellekölter, B., Christian, “Comparison of Fiber-Reinforced Recycled Polyamide in Single Stage and Two Stage Injection Molding” Polymer Compesites, 2018.

[67] A., Licea-Claverie, J.O., Valdez, E., Garcia-Hernandez, A., Zizumbo, A., Alvarez-Castillo, V.M., Castano, “Reprocessing Effects on the Properties of a Hybrid Nylon 6,6-Composite Reinforced with Short Glass and Carbon Fibers” Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 21, No. 9/2002.

[68] G. Colucci, O. Ostrovskaya, A. Frache, B. Martorana, C. Badini, “The effect of mechanical recycling on the microstructure and properties of PA66 composites reinforced with carbon fibers”, Journal of Applied Polymer Science, 2015.

[69] Bowyer WH, Bader MG. On the re-inforcement of thermoplastics by imperfectly aligned discontinuous fibres. J Mater Sci 1972;7:1315–21.

[70] J. Njuguna, Z. Mouti, K. Westwood, “Toughening mechanisms for glass fiber-reinforced polyamide composites”, Toughening Mechanisms in Composite Materials, 2015.

[71] A. Hassan, M.I. Mohd Rafiq, “Impact properties of injection molded glass fiber/polyamide-6 composites: effect of testing parameters”, J. Reinf. Plast. Compos., 2011.

[72] Blumentritt, B.F., Vu, B.T., Cooper, S.L., 1975. Fracture in oriented short fibre-reinforced thermoplastics. Composites 6 (3), 105–114

[73] H. Cruz, Y. Son, “Effect of Aspect Ratio on Electrical, Rheological and Glass Transition Properties of PC/MWCNTNanocomposites”, J. Nanosci. Nanotechnol. 2018.

[74] S.Y. Fu, B. Lauke, “Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers”, Compos. Sci. Technol. 1996.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirisi

1. C. Gültürk, “Geri Dönüştürülmüş Cam Elyaf Takviyeli Poliamid 66'nın Yapısal ve Mekanik Özelliklerine Etkileri”, 3.Uluslararası Akdeniz Bilimsel Araştırmalar Kongresi, 2021.