

## KOMPOZİT YAPI MALZEMELERİ



## PROCESSING ADDITIVES FOR MOULDING COMPOUNDS

Gerard REESTMAN  
Technical Service Manager  
Closed Mould  
BYK CHEMIE GmbH

### Types of compounds

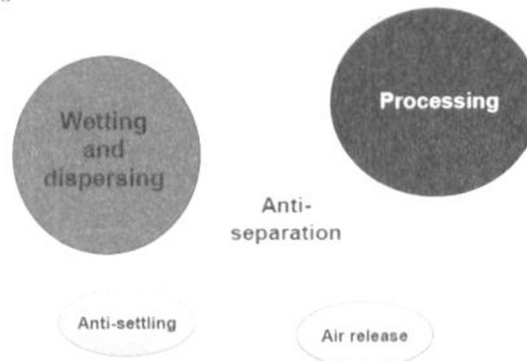


### Moulded product appearance

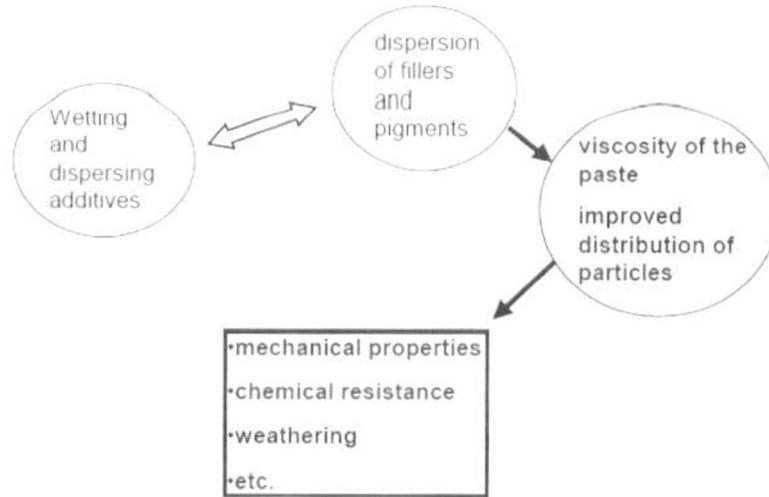
Type of compound

| Type of compound | Surface smoothness |
|------------------|--------------------|
| Standard         | pigmentable        |
| Low Shrink (LS)  | pigmentable        |
| Low Profile (LP) | not pigmentable    |

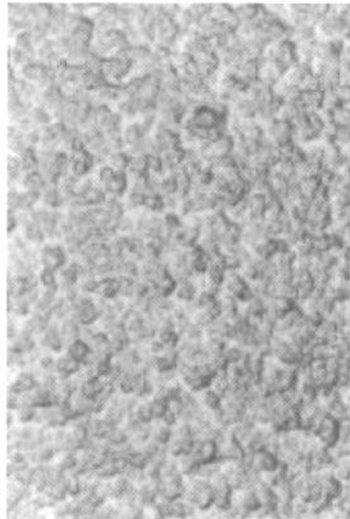
### Types of additives



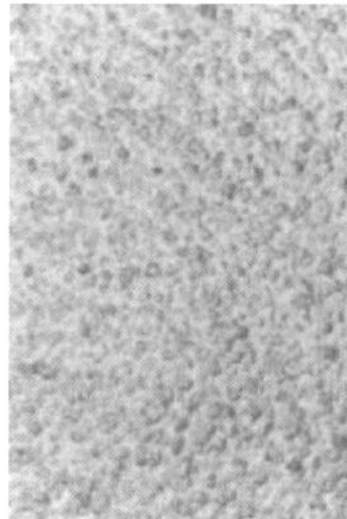
## Wetting and dispersing



## Wetting and dispersing: filler dispersion

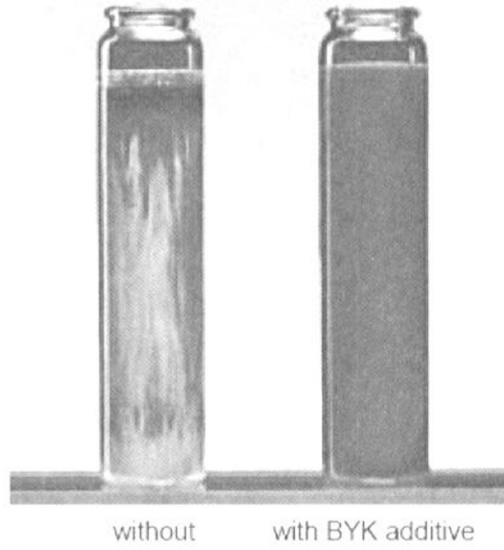


without W/D additive

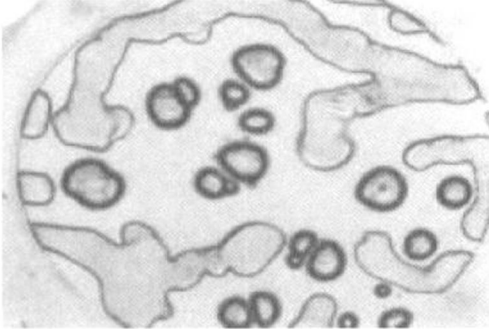


with BYK W/D additive

### Anti-separation

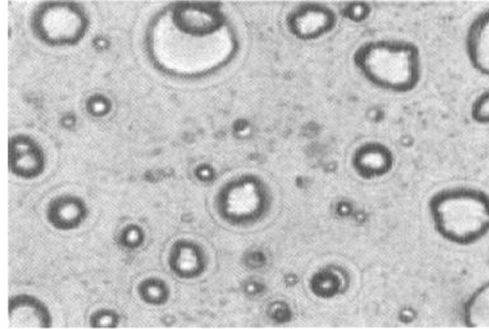


### Stabilization of LS systems



after curing  
without additional stabilization

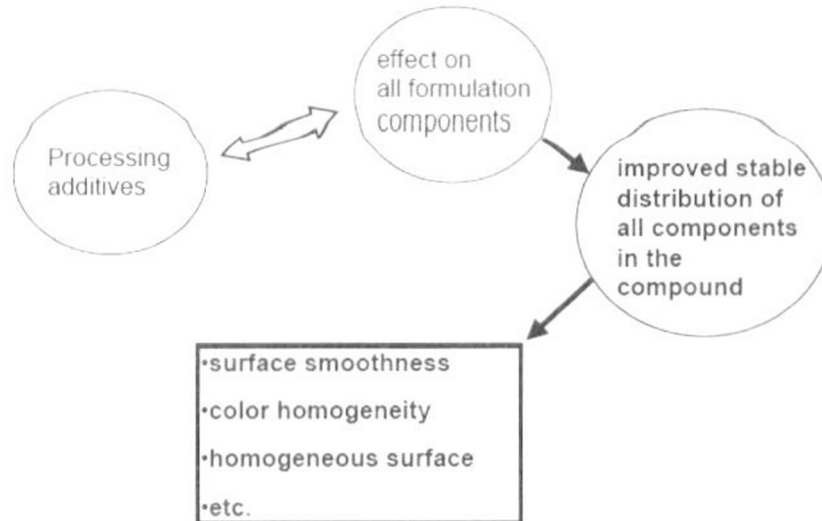
- \_ No regular micro separation
- \_ Surface defects
- \_ Non uniform color



after curing  
with additional stabilization

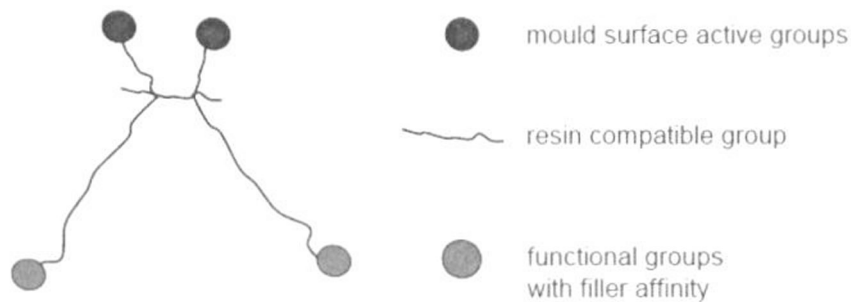
- \_ Regular micro separation
- \_ Improved color and surface

## Processing additives

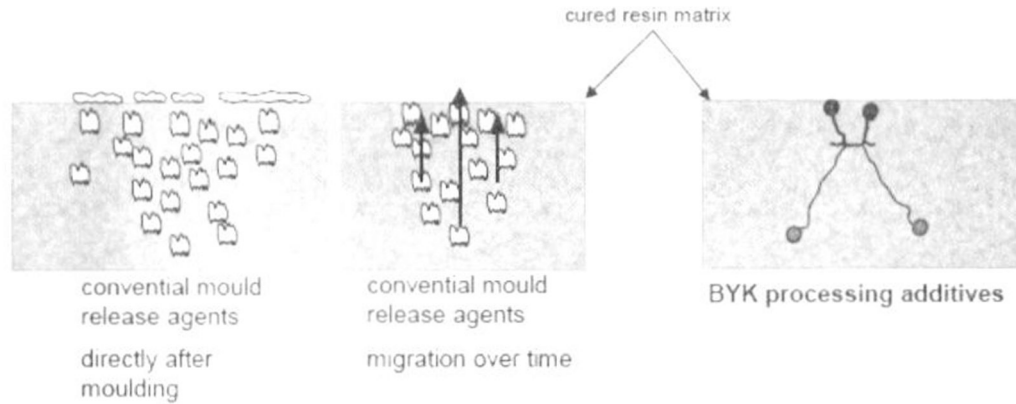


- different additives for specific applications
- can be used in combination with other additives
- processing additives have an influence on the flow of the compound
- replace the classical internal mould release agents
- have a positive influence on adhesion and bounding
- are fixed in the cured resin matrix

### Processing additives: general structure



## Processing additives: effect in moulded parts



## Processing additives for headlamps

The usage of moulded products at high temperature cause migration and sublimation of the conventional internal mould release agent. Even after metalization and coating. This becomes visible as a haze on cold parts (polycarbonate pane) inside a headlamp.

Called: **FOGGING**

- High temperature inside the headlamp
- Sublimation of the convential release agents out of the reflector and condensation on polycarbonate pane

### Fogging . Test

Test procedure: the samples are heated on a hot plate at a temperature of 220°C for 2h. The sublimated components are condensed at a watch glass on top of the glass cylinder.

BMC-test panels with a size of app. 60 \* 60 mm are placed on a precision hot plate at a temperature of 220 °C. Place on the panels a glass cylinder with the following dimensions:

$O_{\text{extern}} = 50 \text{ mm}$   
 $O_{\text{intern}} = 45 \text{ mm}$   
 $h = 100 \text{ mm}$

The glass cylinder is covered with a watch glass, which is cooled with water.

The watch glass has to be very clean and before exposure measured with the

BYK-Gardner Haze-gard plus on haze (no dimension).

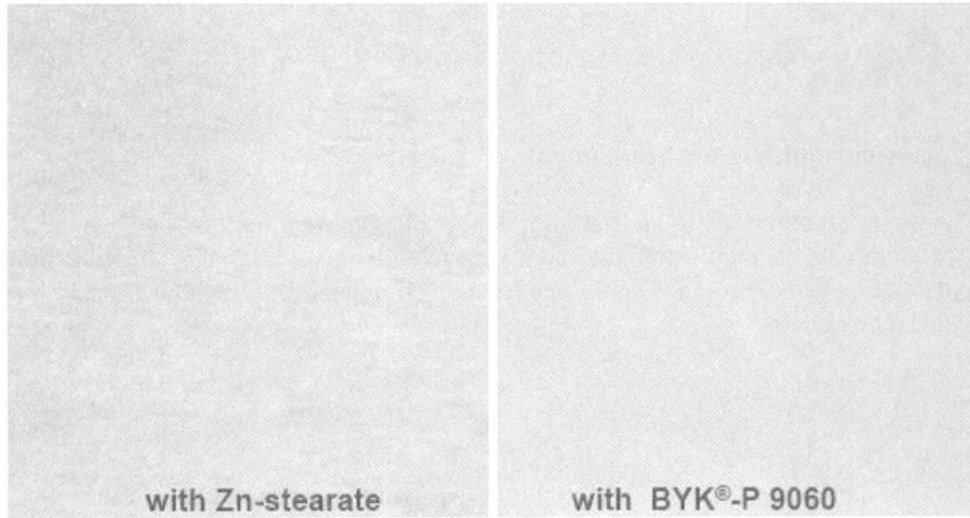
The testing time is 2 hours.

After these 2 hours, dry the watch glass and measure the haze.

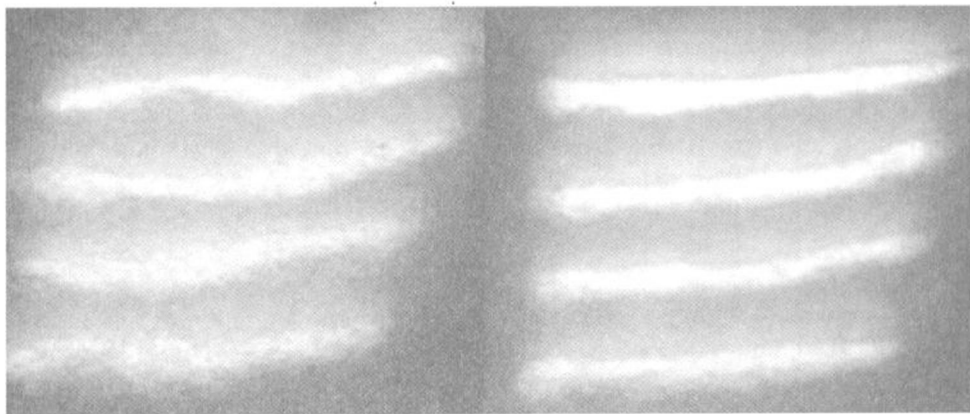
The difference in haze is an indication for the fogging, the higher the number, the more haze \_ more fogging.

#### **Processing additives for LS SMC / BMC**

##### **Color homogeneity**

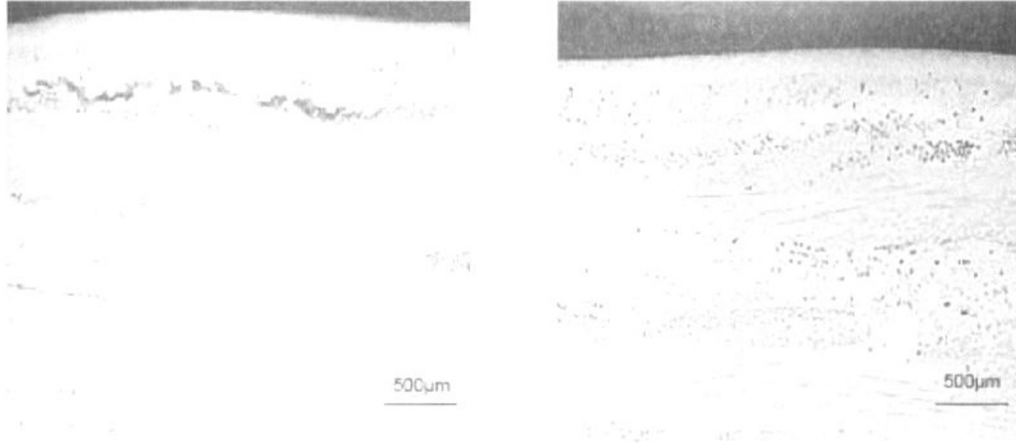


##### **Improved surface smoothness**

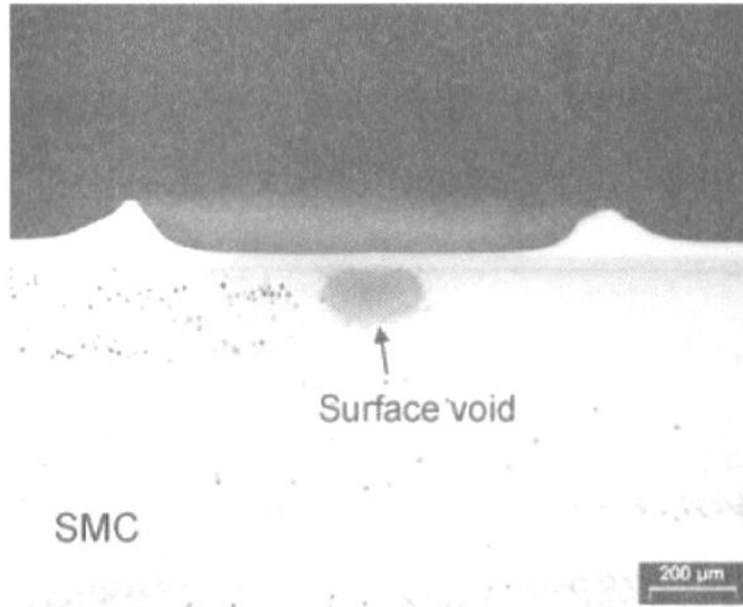


Control formulation    Optimized formulation with processing additive.  
Reflection of fluorescent lamps on panels

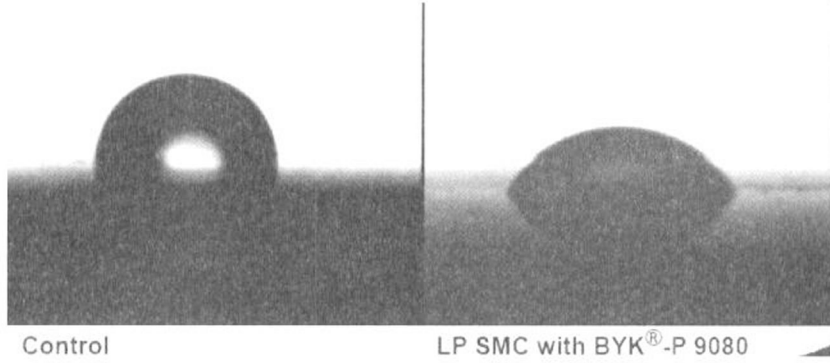
**Cracks under the surface create problems!**



**Surface void in the moulded part**



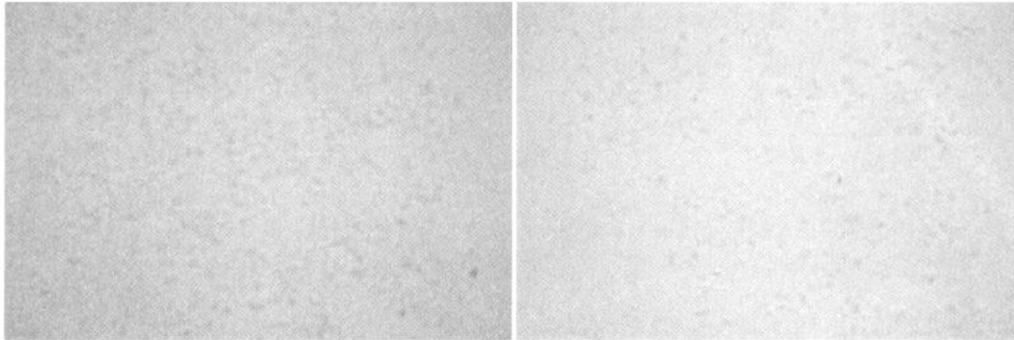
**Contact angle**



Processing additives for LP SMC / BMC  
Paint Adhesion: Gravelometer test  
Test equipment: Erichsen Model 508  
This equipment fulfills the test norms:  
VDA 621-427  
Ford EU-BI 57-3  
Peugeot-Citroen D24 1312  
Renault D 24 1332

**Paint Adhesion: Gravelometer test**

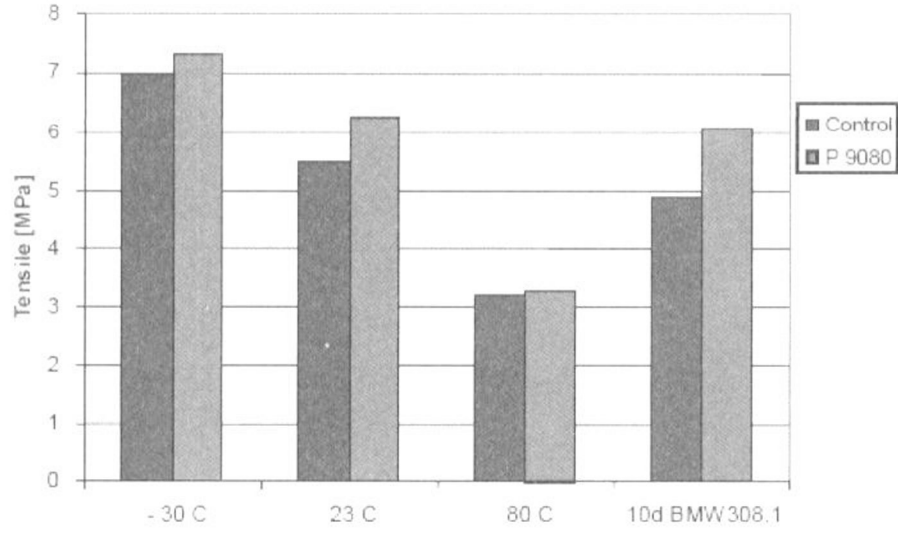
Panels were coated with a 2 component auto body paint



LP SMC with Calcium stearate  
Rating: 2

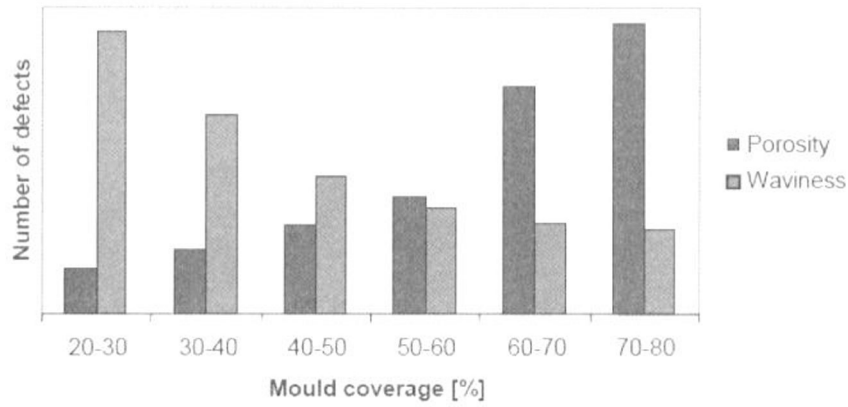
LP SMC with BYK®-P 9080  
Rating: 1 – 2

### Adhesive test

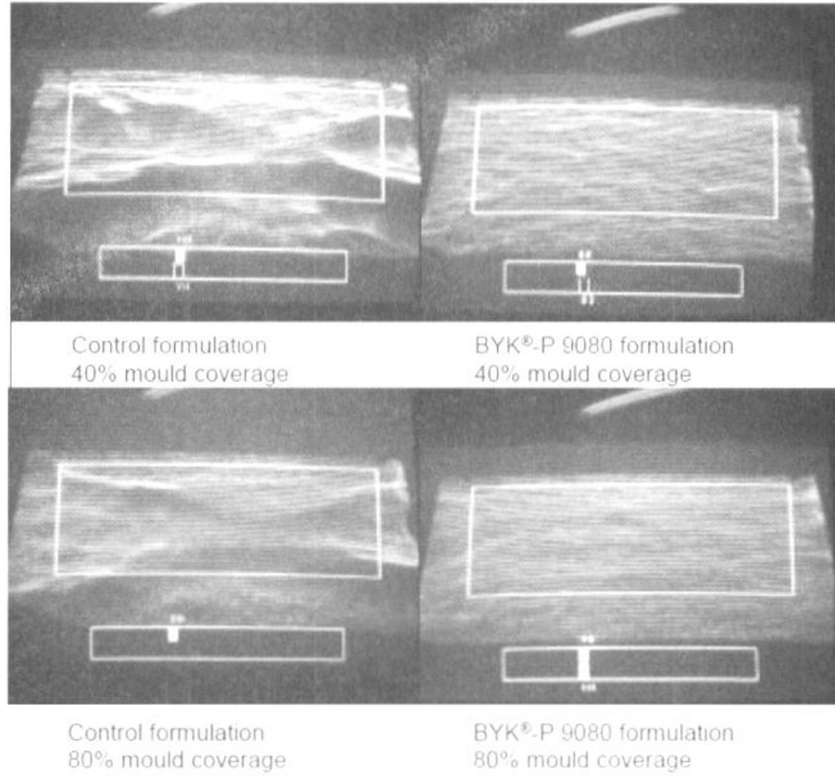


### SMC moulding

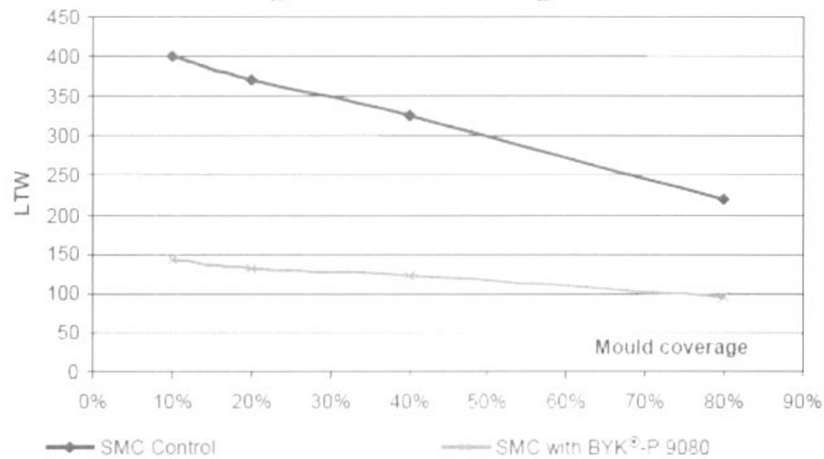
#### Effect of charge size

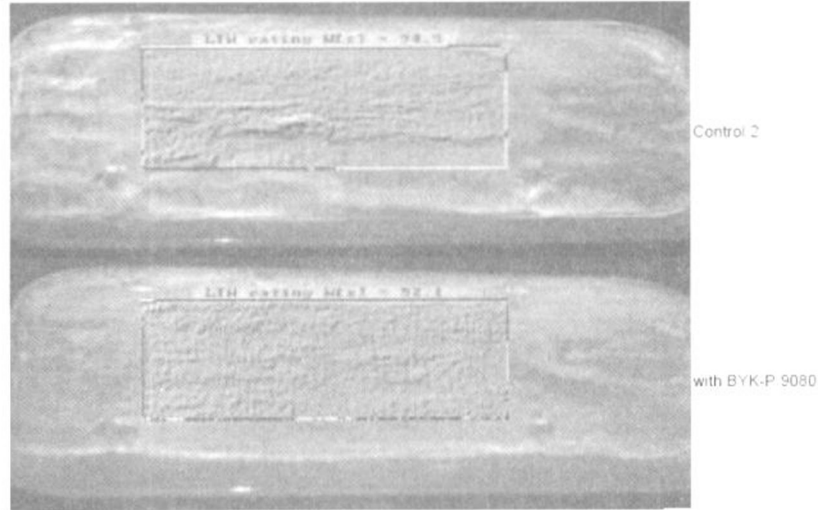


SMC moulding tests: Diffracto LTW view

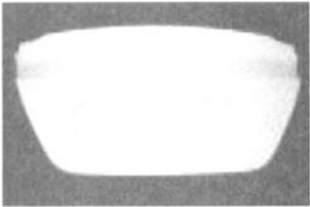


SMC moulding tests: Diffracto Long-term waviness





**Processing Additives – The different types**

| Application area:                                                                   |                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| BMC / headlamps                                                                     | LS-SMC                                                                              | LP-SMC / BMC                                                                         |
|  |  |  |
| BYK®-P 9050<br>BYK®-LP W 20784                                                      | BYK®-P 9060                                                                         | BYK®-P 9080                                                                          |

**Conclusions**

- Many types of processing problems and or difficulties can be solved through the use of processing additives.
- Changing the processing characteristics can open up windows of opportunity in many applications.
- Improved processing always leads to cost reduction.



## EPOKSİ NANOKOMPOZİTLER

Nurseli Uyanık, Prof. Dr.

İ.T.Ü. Fen – Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü,  
34469 – Maslak, İstanbul, TÜRKİYE

uyanik@itu.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, kimyasal olarak modifiye edilmiş sodyum montmorillonit ve epoksi monomeri kullanılarak epoksi nanokompozitler hazırlanmıştır. Çalışmanın ilk kısmında, farklı tipte organokil sentezlemek için, dodesilamin, oktadesilamin and hekzadesilamin kullanılmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında ise, bisfenol-A bazlı epoksi monomeri ve önceden belirlenmiş miktarlarda organokil birlikte karıştırılmış sonra da bu karışıma alifatik poliamino sertleştirici eklenerek poli(tetrafluoroetilen) kalıplara dökülmüştür. Epoksi kürleşmesi 400 W mikrodalgada 20 dak. sürmüştür. Tüm örneklerde epoksi reçine/kürleştirici oranı daima 2/1 alınmıştır. Ayrıca, örneklerin tokluğu ve yüzeyini iyileştirmek için, kürleşme prosesinden önce  $\alpha$ - $\omega$  di akrilat poli(dimetilsiloksan) eklenmiştir. Mikrodalga kürleşmesi prosesinden sonra elde edilen saydam filmler serin ve kuru ortamda karakterizasyonda kullanılmak üzere saklanmıştır. Örnekler, geniş açı X – ışını kırınımı (XRD), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), taramalı elektron mikroskopu (SEM) cihazları ve çeşitli mekanik testlerle ile karakterize edilmişlerdir. Tabakalar arası aralığın arttığı, %5 organokil ve %5 siloksan içeren örnekde mekanik özelliklerde belirgin bir iyileşme görülmüştür. Silikonun yapıya katılması nanokompozitin uyuşabilirliği ve termal kararlılığını bir arada arttırmasına rağmen, siloksanın silikon akrilat yapısında olması kilin tamamen rasgele dağılmasını zorlaştırmıştır.

### Abstract

In this work, chemically modified sodium montmorillonite and epoxy monomer were used to prepare nanocomposites. In the first part, dodecylamine, octadecylamine, and hexadecylamine were used to prepare various organophilic clays. In the second part, the bisphenol-A based epoxy monomer and predetermined amounts of organoclay were mixed together, and then an aliphatic polyamine curing agent was added to the mixture, which was then poured into the poly(tetrafluoroethylene) mold; the epoxy resin/curing agent ratio was taken

always 2/1. The samples were cured for 20 min. by microwave at 400 W. Moreover,  $\alpha$ - $\omega$  di acrylate poly (dimethylsiloxane) was added to the mixture before the curing process to modify toughness and the surface of the samples. After microwave radiation, the clear films formed were removed from the mold, cooled, and then stored in a cool and dry medium until characterization. The samples were analyzed by wide angle X – ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), and mechanical tests. Surfaces of the cold fractured samples were also observed under the scanning electron microscope (SEM). The mechanical properties of the nanocomposites were significantly improved for each sample containing 5% organoclay and 5% siloxane, in which interlayer spacing was increased. Incorporation of siloxanes improved both the compatibility and thermal stability of nanocomposites, but acrylate structure of siloxane made complete exfoliation harder.

## 1. Giriş

Nanokompozitler, nanometre boyutundaki taneciklerin tek ya da çok bileşenli matriste dağılması olarak tanımlanır [1]. Nanokompozitler dağıtılmış fazın tipine göre üç kategoride sınıflandırılırlar: tanecikler (metal, metal oksit ve diğer organik ve inorganik tanecikler), tabakalı malzemeler (grafit, tabakalı silikatlar ve diğer tabakalı mineraller) ve lifsi malzemeler (nanoelyaf ve nanotüpler) [1 – 2]. Smektit (özellikle montmorillonit), saponit ve sentetik mika, organik polimer matriste etkin nanotabaka dağılımı ile nanokompozit oluşumu sağlayabildiklerinden dolayı silikat minerallerin içinde en yaygın kullanılan tabakalı minerallerdendir [3]. Polimer nanokompozitler poliamid, epoksi, polistiren, polietilen oksit, poliolefin, poliüretan gibi farklı polaritelerde polimerlerden hazırlanabilir. Mühendislik malzemesi olarak performansı, işleme kolaylığı, mükemmel termal, mekanik ve elektriksel özelliklerinden dolayı tabakalı inorganik bileşenler kullanılarak hazırlanan epoksi nanokompozitler üzerinde pek çok çalışma yapılmıştır [4 – 10].

Nanotanecekler polimer matriste dağıtıldığında iki tip nanokompozit yapısı elde edilir [1, 6 – 7]. Sıralı dağılmış silikat tabakalı (intercalated) nanokompozit yapılarda tabakalar arası aralığı arttırmak için komşu tabakalar arasına polimer moleküllerinin sokulmasına karşın silikat tabakalarının rasgele dağıldığı (exfoliated) nanokompozit yapılarda sürekli bir polimer matriste tabakalar iyice ayrılarak tamamen dağılmıştır.

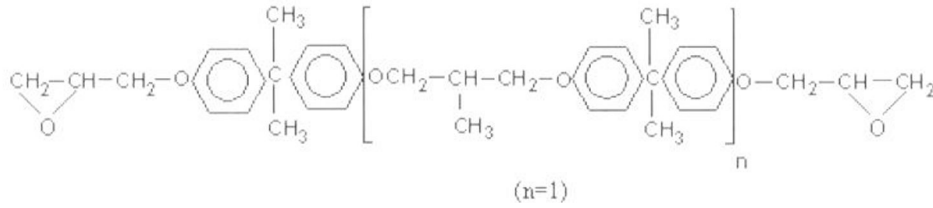
Epoksinin galeri içi ve galeri dışı kürleşme reaksiyonları arasında bir yarışma vardır [8]. Galeriyi içi kürleşme diğerinden daha hızlı olursa galeri dışı epoksi kürleşmesi jel noktasına ulaşmadan önce galeri içi epoksi kürleşmesi tamamlanabilir. Bu çalışmada, mikrodalgada kürleştirilen epoksi – montmorillonit nanokompozitlerinin sentez ve karakterizasyonu yapıldı. Mikrodalga ısıtma ile kürleşme reaksiyonu hızlı olduğundan, galeri içi kürleşme hızının galeri dışı kürleşme hızından büyük olmasının kilin tamamen rasgele dağılmasına etkisi

önemli olacaktır [9]. Epoksinin kürleşmesi formülasyonuna, silikon akrilat yapısında silikon eklenmesinin etkisi de in situ polimerleşmenin başlamasını takip eden epoksi kürleşmesinin etkisi de araştırılmıştır [11].

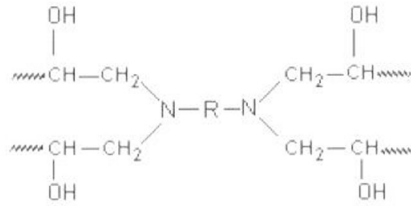
## 2. Deneyisel Kısım

### 2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada bisfenol A bazlı epoksi reçine kullanılmış olup ürün kodu ARALDITE GY 253 BD'dir (Vantico) (Şema 1). Viskozitesi ve yoğunluğu 25 °C de 1000 – 1300 mPa s, ve 1.13 g.cm<sup>-3</sup> olan monomerin epoksi eşdeğer ağırlığı 179 – 189 g.eq<sup>-1</sup>, n değeri 1 dir. Sertleştirici, Vantico firmasından temin edilen ARADUR 2964 CH kodlu ürün sikloalifatik polyamindir (Şema 2). Viskozitesi ve yoğunluğu 25 °C de 40 – 60 mPa.s ve 1.00 g.cm<sup>-3</sup> tür. Amin değeri aralığı 5.80 – 5.95 mgKOHg<sup>-1</sup> dir. Epoksi ve sertleştirici oda koşullarında kullanılmaya uygundur ve herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.



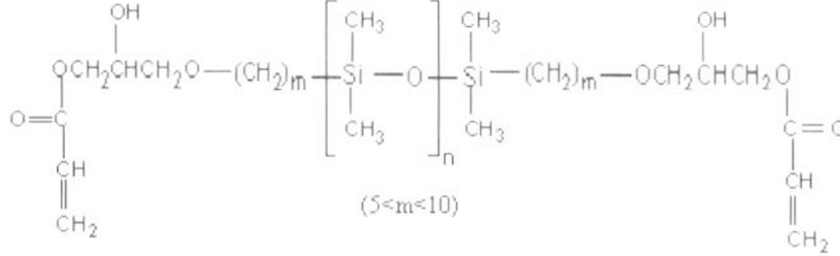
ARALDITE GY 253 BD (Şema 1)



ARADUR 2964 CH (Şema 2)

Nanokatki, sodyum montmorillonit, Nanofil 757 Süd – Chemi firmasından temin edilmiş ve yüksek saflıkta doğal sodyum montmorillonittir. Katyon değiştirme kapasitesi 80 meq. 100 g<sup>-1</sup>, ortalama partikül boyutu 10 µm den küçük olan toz halindeki maddenin yoğunluğu 2.6 g.cm<sup>-3</sup> tür ve organokillerin hazırlanılmasında kullanılmıştır. Dodesilamin, hekzadesilamin, oktadesilamin ve asitler (Merck A.G) herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır. Siloksanlı katkı, -ω diakrilo poli(dimetilsiloksan) olup (Tegomer; Goldschmidt Chemical Corporation; PDMS V-Si 21) (Şema3) molekül ağırlığı

$1298 \pm 70$  g.mol<sup>-1</sup>, viskozite  $240 \pm 30$  cP ve yoğunluğu  $1.00$  g.cm<sup>-3</sup> dur. Herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.



PDMS V-Si 21 (n=10) (Şema 3)

## 2.2. Analizler

Vestel marka MD 930 model mikrodalga fırının iç ölçüleri 295x187x314 mm (genişlik x yükseklik x derinlik) olup çıkış gücü 1000 W ve mikrodalga frekansı 2.45 GHz' tir. Bu mikrodalga fırının 10 – 100 aralığında mikrodalga seviyeleri bulunmaktadır. Tüm deneyler 400 W'a karşılık gelen, 4. kademe yapılmıştır. Shimadzu XRD 6000 Model difraktometrenin CuK $\alpha$  ışması kullanılarak çekim yapıldı. Kullanılan dalga boyu  $\lambda=1.5405$  Å dır. Filmler poli(tetrafloretilen)'den yapılmış ve iç boyutları 10x70x2 mm parmak şeklindeki kalıp kullanılarak hazırlanmıştır. Mekanik testler uygulanmadan önce örneklerin boyutları ölçülmüştür. Mekanik testler PC kontrollü Zwick marka universal test cihazında (Z020; force up to 20 kN) oda sıcaklığında yapılmıştır ve çenelerin birbirinden ayrılma hızı 5 mm.min<sup>-1</sup> dir. Young modülü (E), maksimum güç (σmaksimum), Fmaksimum'da uzama, kopma noktasındaki mukavemet, kopma noktasında uzama ve kopma noktasındaki tokluk (W), en az 5 deneme yapıp sonuçların ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Filmlerin her iki tarafındaki sertlik değerleri Zwick Shore D durometresi kullanılarak ASTM D 2240 uygulanarak ölçülmüştür. Mekanik analizlerdeki tüm standart sapmalar maksimum  $\pm 8\%$  değerleri arasındadır. DSC termogramları Shimadzu DSC 41 model kalorimetrede alındı.  $-55$  °C  $-300$  °C arasında çalışıldı ve  $10$  °C.dak-1 ısıtma hızı uygulandı. Örneklerin yüzey morfolojisinin belirlenmesinde JEOL – JXA – 840 A model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Örnekler 300 Å kaplanarak hazırlandı.

## Organokillerin Hazırlanma Metodu

50 mmol dodesilamin asidik ortamdaki 100 ml saf suda çözülerek 80 °C ye kadar ısıtıldı. Bu çözelti 20 g kil ile 400 ml sıcak sudan oluşan süspansiyon ile karıştırıldı. Karışım 80 °C de kuvvetli bir şekilde 1 saat karıştırıldı. Oluşan beyaz toz halindeki çökelek süzülüp sıcak saf su ile yıkandı. Bir saat daha karıştırma işleminden sonra süzme ve yıkama işlemleri bir kez daha tekrarlandı. Son çökelek ısıtıcıda kurutuldu. Bu işlemler hegzadesilamin ve oktadesilamin için aynen

tekrarlanarak çeşitli uzunlukta organokiller sentezlendi. Elde edilen organokiller karakterizasyon deneylerinde ve epoksi fillerin hazırlanmasında kullanılmak üzere desikatörde saklandı.

#### Epoksi Filmlerin Hazırlanma Metodu

Organokiller bisfenol A bazlı epoksi monomerine (Araldite GY 253 BD) iki farklı oranda (%3 ve %5 w/w) eklenerek 80 °C de yarım saat süreyle karıştırıldı. Çözeltiye poliamin sertleştirici (Aradur 2664 CH) eklendi. Hazırlanan tüm örneklerde epoksi reçine/sertleştirici kütle oranı 2/1 olacak şekilde alındı. Yeni karışım hızlı bir şekilde kalıba döküldü. Kalıp 400 W güçteki mikrodalga fırında 20 dakika kürleşmeye tabi tutuldu. Sonra, sentezlenen saydam kompozit malzemeler soğutuldu ve karakterizasyon testleri için serin bir yerde muhafaza edildi. Silikon içerikli örnekleri hazırlamak için sertleştirici ilavesinden önce, önceden belirlenen miktarlarda (%5 ve %10 w/w) PDMS V-Si 21 epoksi reçine karışımına eklenmiştir. Konu ile ilgili tüm koşullar Tablo 1. de verilmiştir. Örneklerdeki artık silikon olup olmadığı, çeşitli çözücülerle test edilmiş ancak fark edilebilir bir sonuç elde edilememiştir.

| Örnek No. | Epoksi Miktarı, % | Sertleştirici Miktarı, % | Organokil İçeriği, % | PDMS V-Si 21 Miktarı, % |
|-----------|-------------------|--------------------------|----------------------|-------------------------|
| 1         | 66.7              | 33.3                     | —                    | —                       |
| 2         | 63.4              | 31.6                     | —                    | 5                       |
| 3         | 60.0              | 30.0                     | —                    | 10                      |
| 4         | 64.7              | 32.3                     | 3                    | —                       |
| 5         | 63.4              | 31.6                     | 5                    | —                       |
| 6         | 61.4              | 30.6                     | 3                    | 5                       |
| 7 *       | 58.0              | 29.0                     | 3                    | 10                      |
| 8         | 60.0              | 30.0                     | 5                    | 5                       |
| 9         | 56.7              | 28.3                     | 5                    | 10                      |

Tablo 1. Örnek Numara Tanımlamaları

\* Bu örnekler oktadesilamin ve heksadesilaminle modifiye edilmiş killere de hazırlanmıştır.

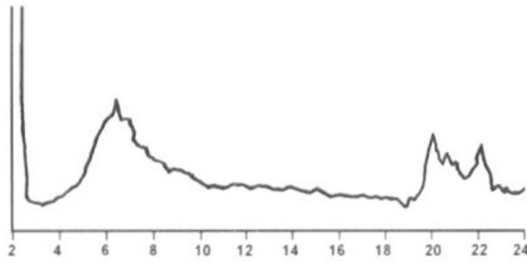
### 3. Sonuçlar

#### Örneklerin Hazırlanma Koşulları

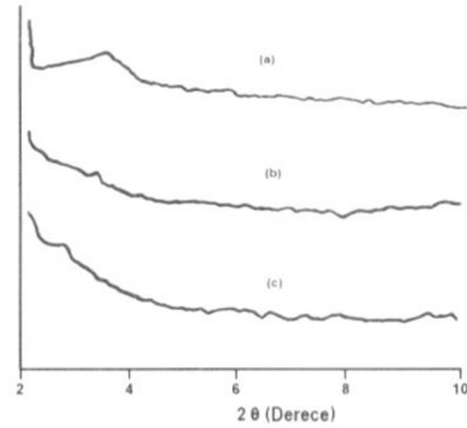
Bu çalışmada 8 epoksi nanokompozit örneği hazırlandı. Örnekler, %3 veya %5 oranında farklı organokiller içermektedir. Silikonlu örneklerde ise %5 veya %10 oranında PDMS V-Si 21 vardır. Kıyaslama amaçlı olarak saf epoksi ve farklı oranlarda (%5 veya %10) silikon içerikli iki epoksi reçine de hazırlanmıştır. Tablo 1.'deki her bir örnek numarası nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan bileşenlerin kendine özgü bileşimlerini göstermektedir. Örnek numaralarındaki indisler o örnekteki kilin modifiyesinde kullanılan amin çeşidini göstermektedir.

#### XRD Analizleri

Şekil 1.'de orjinal kil (Nanofil 757), Şekil 2.'de modifiye kil ve iki nanokompozitin XRD grafikleri verilmiştir.



Şekil 1. Nanofil 757'nin X-Işınları Kırınımı Grafiği



Şekil 2. Bazı Örneklerin X-Işınları Kırınımı Grafikleri, (a) Dodesilaminli organokil, (b) Örnek No. 6, (c) Örnek No. 7

Örneklerin XRD sonuçları Tablo 2.'de verilmiştir. Bragg bağıntısından hesaplanan tabakalar arası temel aralığın değerleri Tablo 2.'de verilmiştir. Killerin kimyasal olarak modifiye edilmesi tabakalar arası uzaklığın artmasına neden olmuştur. Kırınım piklerinin küçük açılara kayması, tabakalar arası uzaklıkların açılmasının bir göstergesidir. Tabakalar arasındaki başlangıç aralık, kürleşme zamanı ve sıcaklıkla artmıştır. Mikrodalgada kürleşme, bu artışa kürleşme zamanını da azaltarak katkıda bulunmuştur. Yüzey aktif modifiye edicilerdeki zincir uzunluğundaki artış da tabakalar arası boşluğun artmasına neden olmuştur. Buna ek olarak, nanokompozit örneğindeki organokil içeriğindeki artış tabakalar

arası aralığı artırırken silikon akrilat (PDMS V-Si 21) ilavesi bu açılmayı ters yönde etkilemiştir. Dodesil amin bazlı örnekler içerisinde en iyi tabakalar arası uzaklığı 8 nolu örnek (5 % dodesilaminli organokil ve 5 % PDMS V-Si 21) göstermiştir.

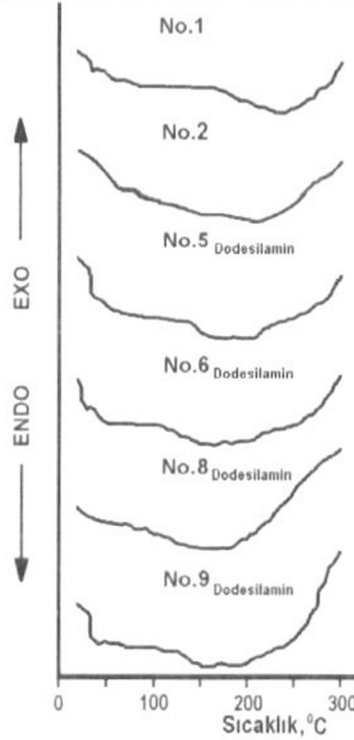
Tablo 2. Örneklerin XRD sonuçları

| Örnek Tanımlaması          | Kırınım Piki Değeri (2 $\theta$ ), Å | Tabakalararası Hesaplanan Temel Aralık, Å |
|----------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------|
| Nanofil 757                | 6.50                                 | 13.6                                      |
| Dodesilaminli Organokil    | 3.60                                 | 24.5                                      |
| Hekzadesilaminli Organokil | 3.34                                 | 26.4                                      |
| Oktadesilaminli Organokil  | 3.24                                 | 27.2                                      |
| 6Dodesilamin               | 3.40                                 | 26.0                                      |
| 7Dodesilamin               | 3.06                                 | 28.8                                      |
| 8Dodesilamin               | 2.80                                 | 31.5                                      |
| 9Dodesilamin               | 3.04                                 | 29.0                                      |
| 7Hekzadesilamin            | 2.73                                 | 32.3                                      |
| 7 Oktadesilamin            | 2.56                                 | 34.5                                      |

#### Epoksi Filmlerin Termal Karakterizasyonu

Bazı örneklerin DSC termogramları Şekil 3.'te verilmiştir. Saf epoksi (Örnek no. 1) ve 2 nolu örneğin (sadece %5 PDMS V-Si 21 içeren örnek) sırasıyla camı geçiş sıcaklıkları (T<sub>g</sub>) 180 °C ve 178 °C iken, verilen şekilden bozunma başlangıçlarının sırasıyla 230 °C ve 207 °C olduğu görülmüştür.

Literatürde yer alan bu örneklerle ilgili TGA sonuçları da bozunma başlangıçlarını desteklemektedir [11]. Kısaca, silikon (PDMS V-Si 21) camı geçiş sıcaklığını düşürmüştür. 8<sub>Dodesilamin</sub> örneğinin (%5 organokil ile %5 PDMS V-Si 21 içeren örnek) T<sub>g</sub> değeri bu termogramdan net bir şekilde belirlenememiştir, ancak bozunmanın 153 °C'de başladığı görülmektedir. En iyi sonucu 9<sub>Dodesilamin</sub> örneğinin (%5 dodesilaminli organokil ile %10 PDMS V-Si 21 içeren örnek) DSC termogramı verilmiştir. Bu örneğin T<sub>g</sub> değeri 141 °C ve bozunma başlangıcı 237 °C dir.



Şekil 3. Bazı örneklerin DSC Thermogramları

#### Epoksi Filmlerin Mekanik Karakterizasyonu

Organokil içeren nanokompozit örneklerinin mekanik karakterizasyonu Tablo 3.'te sunulmuştur. Bu tabloda, hesaplanan Young modülü (E) değerleri, çekme mukavemeti ( $\sigma_{maksimum}$ ),  $F_{maksimum}$ 'daki uzama, kopma mukavemeti, kopmada uzama ve kopmadaki tokluk (W) değerleri verilmiştir. Örneklerdeki organokil içeriği arttıkça tokluktaki azalmaya bağlı olarak Young modülü değerleri artmıştır. PDMS V-Si 21 içeriğinin artması ise ters bir etkiye sebep olmuştur. %5 organokil ile %5 PDMS V-Si 21 içeren örnekte (8Dodesilamin) tabakalar arası boşluk artırılmış, Young modülü saf epoksi (1 nolu örnek) kadar yüksek, tokluk ise 1 nolu örnekten daha büyüktür. Bu durumda, 8Dodesilamin nolu örnek, %5 organokil ve %5 PDMS V-Si 21 katkıları ile optimum koşulları sağlayarak nanokompozit yapıda mekanik özelliğin gelişmesini sağlamıştır.

Filmlerin her iki yüzeyinden alınan sertlik ölçümü sonuçları Tablo 4.'de verilmiştir. PDMS içeren örneklerde silikonun film – hava yüzeyine toplanması her iki yüzeyin sertlik ölçümlerinde farklılıklar göstermiştir. Bu örneklerin film-hava yüzeyinin sertliğinin film – kalıp yüzeyinin sertliğinden daha düşük olduğu bulunmuştur. Film – hava yüzeyindeki sertliğin azalması organokilin çeşidi ve miktarı ile PDMS V-Si 21 miktarına da bağlı olduğu gözlenmiştir.

Tablo 3. Modifiye Kil İçeren Nanokompozitlerin Mekanik Karakterizasyonu

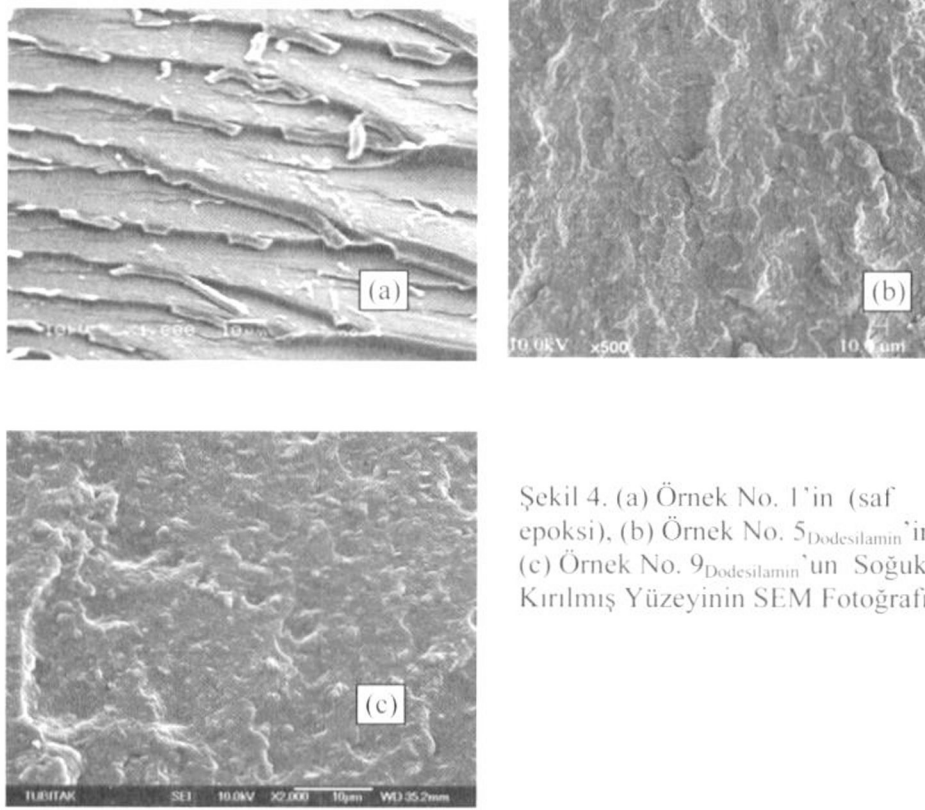
| Örnek No.       | E, MPa | $\sigma_{maks.}$ , MPa | $F_{maks.}$ 'da Uzama, % | Kopma Noktasında Mukavemet, MPa | Kopma Noktasında Uzama, % | Kopma noktasındaki Tokluk, W , J |
|-----------------|--------|------------------------|--------------------------|---------------------------------|---------------------------|----------------------------------|
| 1               | 1433   | 34.0                   | 6.0                      | 23.5                            | 11                        | 0.60                             |
| 2               | 936    | 22.4                   | 6.1                      | 17.8                            | 28                        | 0.70                             |
| 3               | 650    | 16.5                   | 88                       | 15.8                            | 89                        | 1.5                              |
| 4Dodesilamin    | 1520   | 34.5                   | 3.7                      | 28.0                            | 5.6                       | 0.40                             |
| 5Dodesilamin    | 1750   | 36.0                   | 3.4                      | 30.0                            | 4.4                       | 0.31                             |
| 6Dodesilamin    | 1075   | 26.2                   | 7.6                      | 20.2                            | 29                        | 1.2                              |
| 7Dodesilamin    | 773    | 22.0                   | 18                       | 18.1                            | 36                        | 2.3                              |
| 8Dodesilamin    | 1278   | 25.5                   | 3.9                      | 21.6                            | 12                        | 0.88                             |
| 9Dodesilamin    | 816    | 20.6                   | 5.4                      | 17.7                            | 31                        | 2.1                              |
| 7Hekzadesilamin | 784    | 20.4                   | 9.8                      | 12.5                            | 29                        | 1.5                              |
| 7Oktadesilamin  | 911    | 20.0                   | 7.4                      | 10.4                            | 25                        | 1.5                              |

**Epoksi Filmlerin Morfolojisi**

Soğukta kırılan örneklerin altınla kaplanmış kırılmış yüzeylerinin SEM görüntüleri Şekil 4.'te verilmiştir. Şekil 4.a saf epoksiye aittir [11]. Şekil 4.b ve Şekil 4.c organokillerin ve PDMS V-Si 21'in epoksi matrikste dağılımını göstermektedir. Örnek no. 5Dodesilamin (%5 organokil içeren örnek) ile Örnek no. 9 Dodesilamin (%5 organokil ve %10 PDMS V-Si 21 içeren örnek) karşılaştırıldığında PDMS V-Si 21'in matrikse katılmasının kırılmış yüzeyde pürüzlülüğü azalttığı görülmüştür. (Şekil 4.b ve Şekil 4.c).

Tablo 4. Örneklerin Ortalama Shore D Sertliği Sonuçları

| Örnek No.    | Film – Kalıp Yüzeyi | Film – Hava Yüzeyi |
|--------------|---------------------|--------------------|
| 1            | 74.0                | 74.0               |
| 2            | 67.0                | 66.0               |
| 3            | 65.0                | 63.0               |
| 4Dodesilamin | 76.0                | 76.0               |
| 5Dodesilamin | 79.0                | 79.0               |
| 6Dodesilamin | 69.0                | 67.0               |
| 7Dodesilamin | 70.0                | 69.0               |
| 8Dodesilamin | 69.0                | 65.0               |
| 9Dodesilamin | 71.0                | 68.0               |



Şekil 4. (a) Örnek No. 1'in (saf epoksi), (b) Örnek No. 5 Dodesilamin'in, (c) Örnek No. 9 Dodesilamin'un Soğukta Kırılmış Yüzeyinin SEM Fotoğrafı.

#### 4. Tartışma

PDMS V-Si 21 içeren epoksi nanokompozitler, dodesil-, hekzadesil- ve oktadesilamin ile modifiye edilmiş sodyum montmorillonit kullanılarak mikrodalga kürleştirmesi ile sentezlenmiştir. Mikrodalga ile kürleştirme yöntemi galeri içi kürleşmeyi destekleyen hızlı bir reaksiyon tekniği olması açısından etkili bir yöntemdir. Tabakalar arası aralığın da arttığı, %5 organokil ve %5 siloksan içeren örnekte mekanik özelliklerde belirgin bir iyileşme gözlenmiştir. Siloksanın eklenmesi nanokompozitlerin hem uyuşabilirliğini hem de termal kararlılığını arttırmıştır ancak siloksanın akrilat yapısı sürekli bir polimer matriste tabakaların iyice ayrılarak tamamen rasgele dağıldığı silikat tabakalı (exfoliated) nanokompozit yapıların olmasını güçleştirmiştir.

## 5. Teşekkür

Tegomer PDMS V-Si 21'i sağladığı için Goldschmidt A. G. firmasına, Nanofil 757'i temin ettiğim Süd – Chemie Inc.'e, araştırma desteği için İstanbul Teknik Üniversitesi'ne (Proje No. 30614) ve bu çalışmanın deneylerine katkısından dolayı Y.Kimyager A.Rıza Erdem'e teşekkür ederim.

## 6. Kaynaklar

1. L.A. Utracki, Clay – Containing Polymeric Nanocomposites (Vol.1), Rapra Technology Ltd, Shropshire (2004).
2. E. T. Thostenson, C. Li, T. W. Chou, Composites Science and Technology, 65, 491 (2005).
3. K. Yano, A. Usuki., A. Okada, J. Polym. Sci. Part A, 35, 2289 (1997).
4. I. J. Chin, T. T. Albrecht, H. C. Kima, T. P. Russella, J. Wang, Polymer, 42, 5947 (2001).
5. E. Bryan, Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Blackie Academic & Professional, London (1993).
6. T. Lan, P.D. Kaviratna, T.J. Pinnavaia, Chem. Mater., 7, 2144 (1995).
7. Z. Wang Z, T. J. Pinnavaia, Chem. Mater., 10, 1820 (1998).
8. L. Jiankun., K. Yucai, Q. Zongneng., Y.X. Su., J. Polym. Sci., Part B, 39, 115 (2001).
9. T. Lan, T. J. Pinnavaia, Chem. Mater., 6, 2216 (1994).
10. Ç. Basara, Ü. Yilmazer, G. Bayram, J. Appl. Polym. Sci., 98, 1081 (2005).
11. N. Uyanık, C. Erbil, M. Karadayı, Surface Coat. Int. Part B, 87, 91 (2004).

I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ

17-19 Kasım 2006 - İZMİR

---

## ADDITIVES FOR WOOD PLASTIC COMPOSITES

Dr. Eric Richter  
Clariant, Gersthofen/Germany

### Introduction

Plastics are an indispensable part of modern life. A range of additives is necessary, however, to produce them economically and give them their desired properties. Thus some plastics need stabilisers (against heat, light, oxygen ...), to give them a longer life. Other additives eliminate problems during production or significantly increase processing efficiency. The following list gives an idea of the large variety of additives used with plastics:

- Polymers
- Fillers
- Reinforcements (fibers)
- **Pigments**
- Heat stabilisers
- **Biostabilisers**
- Light stabilisers / UV-absorbers
- Antioxidants
- Antistatics
- **Lubricants**
- **Flame retardants**
- Plasticisers
- Nucleating agents
- Blowing agents
- **Coupling agents**
- **Compatibilisers**
- ...

This lecture will concentrate on those additives which are particularly important in wood – and natural – fiber – reinforced plastics. Among the most important of these are coupling agents and compatibilisers similar to those needed for conventional reinforced composites. The effect of suitable flame retardants, biostabilisers and lubricants as well as possibilities of pigmenting natural fiber composites will also be considered.

---

**Composites – Advantages and Properties**

---

A fiber composite is a made-to-measure combination of two or more materials designed to improve the properties of the individual components. Nature itself uses the principle of forming suitable lightweight materials using high strength fibers. Examples of naturally occurring fiber composites are wood, plant leaves, muscles and bones. Well before our era, mankind was making use of this principle by producing straw – reinforced clay bricks. Perhaps the best-known composite, concrete reinforced with steel, which is used in load bearing elements in every house (e.g. window lintels), was discovered by the French gardener Monier in 1849. Nowadays the term fiber composite material generally means a composite of high strength fibers and a plastic.

Although plastics have many advantages, their strength and stiffness is generally inadequate for use in highly stressed components. Fibers or other fillers are often used to improve their mechanical properties. To maximize the effect of the fibers, adequate adhesion between them and the plastic matrix must be ensured. This is achieved either by pre-coating the fibers with appropriate agents or adding coupling agents to the plastic.

Such coupling agents need two groups of different polarity or functionality. Coupling agents are often block copolymers or graft copolymers of different monomers. Among the best known products are polypropylenes grafted with maleic anhydride. The various commercial products differ mainly in molecular weight (viscosity) and degree of grafting (acid number) (fig. 3).

The effect of a coupling agent can be clearly explained using glass – fiber/PP composite as an example. Without the use of coupling agents, the PP slips off the glass fiber. A smooth fracture surface results from which the glass fiber can easily be extracted. There is little or no adhesion between the fiber and the matrix. However, if a fiber coated with coupling agent is used, a smooth fracture surface does not result since functional groups on the glass fiber can react with the anhydride groups of the coupling agent (fig.3). Because of this coupling, the weak point under mechanical loading is no longer the phase boundary between fiber and polymer but the plastic itself. The tensile strength rises from ca. 40 N/mm<sup>2</sup> for the non-treated fiber to ca. 60 N/mm<sup>2</sup> for the fiber coated with coupling agent.

**For natural fiber/PP composites**

A coupling agent such as Maleic anhydride produces markedly better adhesion between reinforcing material and polymer matrix. Like glass fibers, natural fibers have free functional groups on the fiber surface which react with anhydride groups of the coupling agent. A true chemical bond is thus formed between the natural fiber and coupling agent (figs 4 and 5).

At the same time reaction between the multifunctional polymers produces cross – linked structures. Here the low viscosity (800 mPas at 170 °C, see fig. 3) of

the functionalised polypropylene wax is a particular advantage. The easy flow of the coupling agent allows wood fibers and other natural fillers to be completely impregnated, leading to optimal cross-linking between fiber and polymer matrix.

Additionally, the polypropylene chain of the coupling agent is compatible with the polymer matrix and can entangle with other polymers. Maleic anhydride is thus bound firmly to both phases of the composite preventing the plastic simply slipping off the fiber.

#### Mechanical properties

As expected, the good adhesion between natural fiber and plastic matrix significantly improves the mechanical properties of the PP composite. Figs 6 to 11 indicate the positive effect of maleic acid anhydride grafted polypropylene: modulus of elasticity, tensile strength, elongation, impact strength, flexural strength and flexural strain all markedly improved compared to the additive-free formulations.

Investigations of stiffness, strength and elongation were carried out on a wood-fiber filled PP composite with the following composition:

- 70 % wood pellets
- 30 – x % polypropylene
- x % Maleic anhydride (coupling agent)

The amount of Maleic anhydride was always at least 0.5 %. Further investigations were made with 1.5 %, 3 % and a maximum of 5 % Maleic anhydride. The results were compared with those obtained from the additive-free formulation:

- Even addition of 0.5 % of the coupling agent significantly improves the modulus of elasticity and the more coupling agent in the mixture the greater the modulus. A value around 5600 MPa for the additive-free mixture rises to over 7300 MPa with 5 % of coupling agent (fig. 6).
- Tensile strength results are equally impressive with the best value being obtained with 3 % Maleic anhydride. The tensile strength rises from 25 N/mm<sup>2</sup> for an additive – free mixture to 48 N/mm<sup>2</sup>. Increasing the amount of coupling agent further does not improve the tensile strength (fig. 7).
- The elongation at maximum tensile strength is raised by almost 0.3 percentage points. The optimal value is obtained with 3 % Maleic anhydride and is not improved by further increasing the amount of coupling agent (fig. 8).
- The impact strength of the composite is also favourably affected by the modified polypropylene wax. Without additive the value lies just above 3.5 kJ/m<sup>2</sup>; this increases to a maximum of about 6.4 kJ/m<sup>2</sup> with a 3% addition of coupling agent but, again, increasing the amount of coupling agent above this level does not improve the value (fig. 9).

- Addition of coupling agent roughly doubles the flexural strength from the value without additive of ca. 30 MPa. The optimal result is obtained with 1.5 % or 3 % of Maleic anhydride (fig. 10).
- The flexural stress is also noticeably improved by addition of as little as 0.3 % of coupling agent. The highest flexural stress is obtained with between 1.5 % and 3 % Maleic anhydride (fig. 11).

In general it can be seen that the amount of coupling agent necessary, depending on the application, is between 1.5 and 3 % w/w. The exact concentration depends on the particle size and the amount of reinforcing material and must be determined on a case – by – case basis using suitable tests.

#### Water absorption

In addition to fiber/matrix adhesion, moisture has an important effect on the mechanical properties of natural fiber/plastic composites. Because of the high processing temperatures and sometimes the pre – drying of the fibers, the moisture content of natural fiber/plastic composites, after manufacture, is well below the equilibrium value. After processing, such composites can gain noticeably in weight with consequent significant alteration of the mechanical properties. Fig. 12 indicates how the undesired absorption of water can be minimised by addition of a suitable additive such as Maleic anhydride.

#### Dimensional stability at high temperatures

Further tests concern the outstanding dimensional stability of the composite under thermal loading. Addition of suitable coupling agents can markedly improve the heat deflection temperature (HDT) of both PE-HD- and PP-composites (70 % wood) (fig. 13).

Addition of 1.5% TP Licocene® PE MA 4351 raises the HDT of PE-HD-composites by 15 °C to 115 °C. Results for PP composites are similar with addition of 1.0 % Maleic anhydride rendering the composites dimensionally stable to over 131 °C compared with 115 °C for the additive-free formulation.

#### **Coupling in PE composites**

As mentioned above, is a polar modified polyethylene wax grafted with maleic anhydride and was developed specially to promote adhesion and compatibility in natural – fiber filled PE composites (fig. 14).

This wax is manufactured using metallocene catalysis, an internationally unique process developed by Clariant which permits the synthesis of waxes with precisely tailored property profiles. This particular product was precisely tailored for the intended applications: in contrast to other commercially available products, it is not changed by grafting. Cross – linking and degradation reactions, which could cause problems in subsequent processing, do not occur.

As already shown in the thermo – mechanical investigations, the series of tests of mechanical properties confirm the advantageous effect of TP in natural – fiber – filled PE composites. Analogously to that of the PP composites, the test formulation consisted of 70 % wood pellets, 30 – x % PE und x % coupling agent. The results obtained with coupling agent (0.25 %, 0.75 %, 1.5 %, 3.0 %) are compared with those for additive-free formulations.

The results modulus of elasticity, tensile strength, impact strength, flexural strength and strain and water absorption are shown graphically in figs. 15 to 20. Basically, the mechanical properties improve with increasing concentration of coupling agent. In the following, the values for additive-free formulations are compared with those for a mixture containing 3% of the modified PE wax:

- The modulus of elasticity increases from 5700 MPa to 7050 MPa (fig. 15).
- The tensile strength improves from 25.7 N/mm<sup>2</sup> to 41.7 N/mm<sup>2</sup> (fig. 16).
- The impact strength can be raised from 2.2 kJ/m<sup>2</sup> to over 4.1 kJ/m<sup>2</sup> (fig. 17).
- The flexural strength increases from 24 MPa to 45 MPa (fig. 18).
- The flexural strain can be improved by almost 0.5 percentage points (fig. 19).
- Water absorption is significantly reduced by adding the coupling agent (fig. 20).

#### **Other additives**

##### Lubricants

In many cases, the terms lubricants, release agents and often also antiblocking agents mean the same group of additives, i.e., generally waxes. These waxes must fulfil the most diverse tasks before, during and after processing plastics. Depending on the plastic, processing technology and application, the user chooses one or more lubricant to achieve the required property profile. With all processing methods, the ideal compromise must be found between melt elasticity, flowability and adhesive properties.

Fig. 21 shows the effect of various lubricants. Use of suitable lubricants, results in a smooth surface for natural-fiber-reinforced composites, reduces pressure in the mould cavity and permits higher output. The material also absorbs less water.

##### Antimicrobial protection

The antimicrobial protection of natural fiber composites should not be neglected. Without treatment, the surface is infested within a few weeks by bacteria, mites and/or mould. After three weeks, more than 10%, after four weeks 30 to 60% of the surface is affected (fig. 22).

Optimal protection is provided by antimicrobials. If 5% w/w of this additive is added to the compound, no microbial attack on the surface can be detected after four weeks incubation (accelerated test after ASTM-G 21-96)

#### Fire proofing

Fire proofing must be given careful consideration with wood- or other natural-fiber-reinforced composites because of the inherent high flammability of the material (fig. 24). Otherwise important areas of application, such as building or transportation, which are characterised by stringent safety regulations, will remained closed to them despite their outstanding property profile. Flame retardants should provide maximum effectiveness and minimum secondary effects in a fire while satisfying all ecological and toxicological requirements. The choice of flame retardant is also influenced by the processing method used. If, for example, the composite is manufactured by hand lay – up, spray lay – up, pultrusion or resin transfer moulding (RTM), only limited amounts of fillers can be added. High levels of reinforcing fibers also restrict filler content in the resin.

Natural-fiber-reinforced composites can easily be made flame resistant with ammonium polyphosphate flame retardants which are non-halogenated. In the case of fire, the ammonium polyphosphate decomposes into polyphosphoric acid and initiates charring of the surface. The carbon layer bonded by the glass-like polyphosphates protects the component from further effects of heat and ingress of oxygen. The spread of flame is interrupted (fig. 25).

Because of its high efficacy, small amounts of Exolit® AP suffice to achieve flammability classifications such as DIN 4102 B21 or UL 94 V-02 (fig. 26). The range of flame retardants is not only highly effective; further advantages include low smoke density and the fact that the non-halogenated products do not give rise to additional corrosive gases in fires. Emissions are not only significantly reduced in case of fire, fire retardants also does not migrate but remains permanently in the system. The products can be added to the compound in solid form or used as a liquid solution. In the latter case, the wood fibers can be impregnated with the flame retardant in a separate process step.

The mechanical properties of the compounds made flame retardant with Exolit® are hardly or positively affected compared to those of the untreated mix. Fig. 27 shows the positive effect of fire retardents on the modulus of elasticity of a PP composite. Fig. 28 shows the results for the tensile strength.

Conventional mineral flame retardants such as aluminium trihydrate (ATH) cannot be used in wood plastic composites. These mineral fillers have to be use in very high amount thus the wood content in a formulation must be reduced dramatically.

<sup>1</sup> Moderately flammable building material (B2)

<sup>2</sup> Self-extinguishing according to Underwriters Laboratories (UL) classification

### Coloring

In principle, there are two ways of coloring wood-filled composites: mass colouring of the polymer matrix or staining the wood fibers. Much is demanded of the pigments. In general they must provide sparkling colors and be light- and weatherfast as well as resistant to bleeding. Of course, they must also be cost-effective (fig. 29).

Fig. 30 shows color tests using high performance organic pigments (e.g. PV Fast from Clariant) to color the polymer and with wood stains based on waterborne pigment dispersions. The color samples underwent artificial weathering tests in which the main differences in the methods of coloring were quickly evident. The color of the wood stain faded in a short time. In contrast, the high performance organic pigments (HPP) are colorfast over extended periods and are light – and weather – fast. Colouring the polymer matrix with high performance organic pigments is thus the most effective way of coloring WPCs.

### **Recommendations for Wood Plastic Composites**

Various additives for use in wood – filled composites guarantee a good linkage between the polymer matrix and the reinforcing fibers and thus good mechanical properties. Other additives ensure easy processability and hence, economic production. They also ensure that components are long-lasting and satisfy the most stringent safety regulations. Suitable pigments result in color-fast composites (fig. 31):

- Maleic anhydride is an effective coupling agent and compatibiliser for wood – filled PP
- Coupling agents and compatibiliser for wood – filled PE
- Sanitizaprotects WPC against microbial attack
- Fire retardents reduce the flammability of WPC
- Lubricants improve the processability of WPC and result in higher output
- PV Fast Pigments are high performance organic pigments for outstanding colouring of WPC



## NANOYAPILAR: NANO BOYUT – MEGA ETKİ

Prof. Dr. Erhan Pişkin

Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği  
Bölümü ve Biyomühendislik Anabilim Dalı, ve  
Biyomedtek: Biyomedikal Teknolojiler Merkezi, Beytepe, Ankara

### Özet

Nanoteknoloji şu sözcükler ile ifade etmek mümkündür: “Nanotechnology is the way of ingeniously controlling the building of small and large structures, with intricate properties; it is the way of future, a way of price, controlled building, with incidentally, environmental benignness built in by design” (by Hoffman). “If I were asked for an area of science and engineering that will most likely produce the breakthrough of tomorrow, I would point out nanoscale science and technology” (by Lane). Nanotechnology en az bir boyutu 1 – 100 nm olan materyaller ve sistemler ile ilgilenir, convansiyonel material ve sistemlerden çok farklı, beklenmeyen ve çok daha üstün, elektriksel, kimyasal, mekanik, optik, vb. özellikler taşıyan yenilerinin üretimini amaçlar. Nanoteknoloji tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de öncelikli konular arasında seçilmiş ve öncelikli desteklenmeye başlanmıştır. Bilim adamlarının ve sanayinin konuya ilgisi büyüktür. Nano sözüğü ön ek kullanılarak ürünün veya sistemin yeni teknoloji ürünü olduğu ifade edilmektedir. Çoğu kez kullanım yanlışdır. Öncelikle doğru olarak tanımlanmalı, algılanmalıdır. Yüksek kullanım potansiyalinin olacağı bildirilmektedir, ancak ürünleri henüz teknolojiye önemli bir katkı yapmamıştır. Nanotaşıyıcılar (partiküller, miseller, hatta çözünür polimerler), nanofiberler ve bunlardan yapılan örgüsüz (“nonwoven”) materyaller ve kompozitler, nanotüpler ve nanotelller son yıllarda araştırmacıların çok yoğun ilgisini çekmiş, bir çok yeni teknoloji ve ürün geliştirilmiş/önerilmiştir. Bu sunumda, önce nanoteknoloji tarihçesi ile tanıtılıp tanımlanacaktır. Daha sonra, seçilen örnekler ile nanoyapıların üretim yöntemleri, ürün özellikleri ve olası ilginç uygulama alanları sunulacaktır.

I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ

17-19 Kasım 2006 - İZMİR

---

## A TOTALLY NEW, EFFICIENT AND EFFECTIVE POLYESTER CURE SYSTEM FOR MARINE- AND SANITARY- APPLICATION

Harry ter Beek

Technical Development Manager  
Akzo Nobel Polymer Chemicals – The Netherlands  
Harry.terbeek@akzonobel.com

### Summary

For the ambient temperature cure of general purpose unsaturated polyester resins, an MEKP/Cobalt based cure system is often used. Initial thinking, based upon raw materials, would seem to point to this as being the lowest-cost curing system. However, total production cost calculations could well point to other cure systems as being more efficient and cost-effective. By evaluating the total production process, it can be seen that other factors influence the total cost (for example, cycle time, scrap – rate, de – moulding time, mould fouling etc.) In addition, the clear advantage of improved surface finish must not be overlooked. Only by considering all aspects of the production process/equipment the most appropriate cure system can be selected.

A new cure system based on a totally new ketone peroxide, Methylisopropylketone peroxide, in combination with Cobalt, offers these unique features.

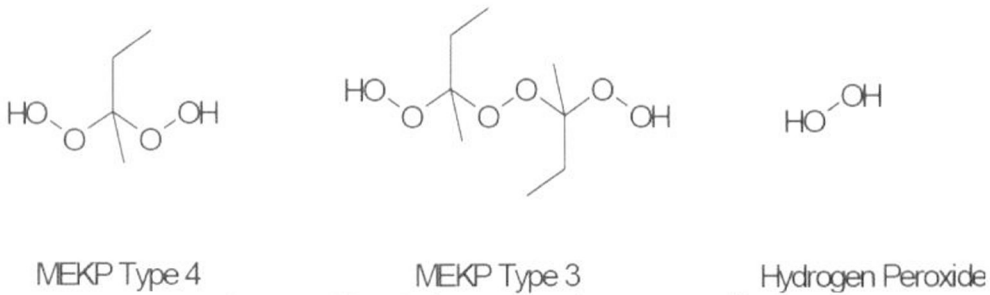


Figure 1: Chemical structure of some peroxides.

## 1. Introduction

In marine and sanitary applications a number of improvements can still be achieved:

One of these is related to the cure performance of the ISO/NPG gelcoat. A high quality gelcoat, a must for products who have long contacts with water, like boats and swimmingpools. However, the reactivity and special the hardening of this type of gelcoat should be approved.

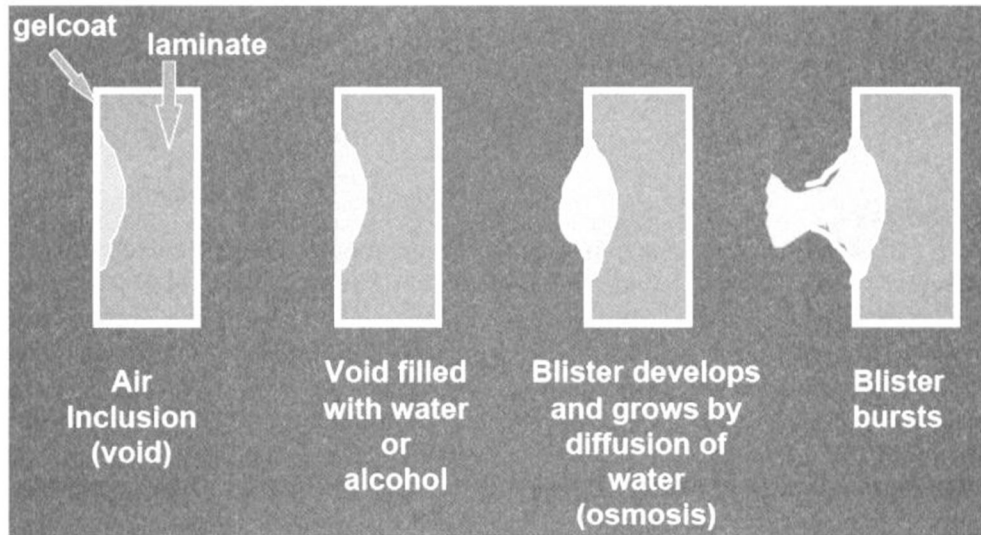


Figure 2: Blister development on the composite surface

Achieving this via the actual radical source, the organic peroxide, was, until now, not optimal. After many years of R&D, Akzo Nobel Polymer Chemicals has finally succeeded in creating a molecule with the required characteristics, Methylisopropylketone peroxide.

Methyl isopropyl ketone peroxide in dimethyl phthalate



Figure 3: Structure of Methyl isopropyl ketone peroxide in dimethyl phthalate

This product has all the positive advantages associated with the standard MEKP and besides that a much faster cure performance in ISO- and ISO/NPG unsaturated polyester resins.

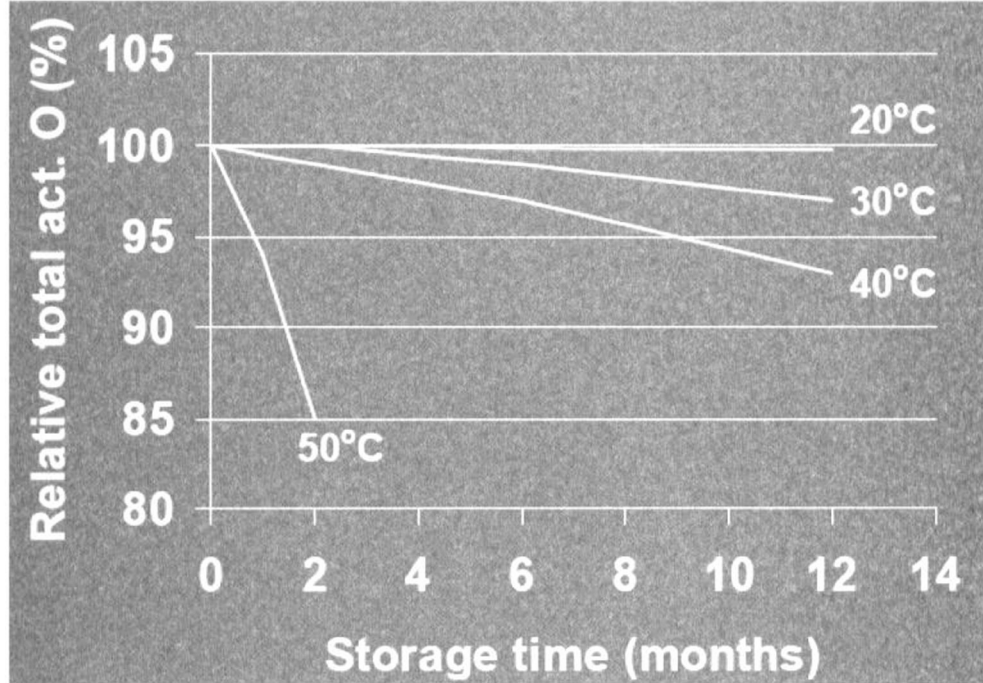


Figure 4: Stability of Methylisopropylketone peroxide

The advantages of the new cure system in marine and sanitary applications are summarised in the following paragraphs:

- a completely new cure system based on a new molecule:
- The new cure system is also based on a ketone peroxide/Cobalt combination. However the ketone peroxide is Methylisopropylketone peroxide. This is a new molecule for the polyester industry and it offers unexpected advantages in special application areas such as marine, transport and the sanitary industry.
- a much faster cure performance in ISO and ISO/NPG gelcoats:
- The new cure system offers, with a similar geltime, a much faster cure speed (and barcol development) compared to the current systems based on MEKP/Cobalt. This performance can be translated into a shorter time to lamination and hence a reduction in production time. Certain other cure systems (AAP/Cobalt) which offer a faster cure in e.g. orthophthalic resins do not function in a similar way with these specific ISO resin types.
- a significantly faster barcol development of the back – up layers based on

- Iso or Iso/NPG resins:
- The faster three – dimensional cure of the ISO and ISO/NPG resins is also applicable for the hardening process of the back-up resins (when formulated with the specified type of UP resins). This results in a (much) faster barcol development and hence in a shorter demoulding time thus giving an economic advantage.
- a reduction in the emission of styrene into the air during the open (green) period:
- As a direct comparison of the two cure systems in gelcoat, the styrene emissions of the standard Butanox M50/Cobalt and the Butanox P50/Cobalt formulations were measured. During the first part of the application (spray up) the styrene emissions were comparable. In the second part, however, when the cure really starts, the new cure system showed the advantage of a 15% reduction in emissions when compared to the standard MEKP.
- an improvement of the surface of the gelcoated GRP part; a reduction of the fibre print – through:
- Due to the faster hardening development, the 3-dimensional-crosslinking of the gelcoat results in an improvement of the mechanical properties. This results in no shrinkage effect of the laminate behind the gelcoat.

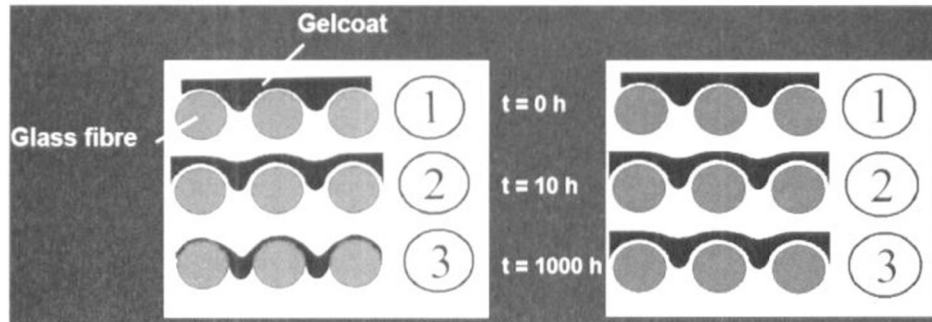


Figure 5: Shrinkage development of a material with two different peroxides.

- at low temperatures a clearly improved through – cure behaviour:
- In the above-mentioned explanation, one of the factors which make the fibre – print – through (FPT) situation even worse is the influence of the temperature. It is common knowledge that UP resins should be applied and cured at 20° up to 25 °C. In practice, however, lower temperatures will also be experienced. The surface looks good just after demoulding, but due to the low temperatures, the cure process proceeds more slowly and hence the shrink factor can continue for a lot longer. The result is that fibre print through is even more pronounced.
- higher gloss:

- A direct comparison of two similarly-manufactured panels with a full gelcoat/back-up system showed a more brilliant gloss (in a reflection test) with the new system.

## **2. The other subject of the presentation is related to a ketone peroxide (MEKP) with a vanishing red colour.**

- Coloured peroxides:

Coloured peroxides are not new phenomena in the market. One of the reasons to use colour peroxides is to see if the radical source (peroxide) has been mixed in well enough to avoid uncured areas. The majority of products, however, have a colour which does not disappear (completely) after the material has cured. With MEKP VR the red colour does fully disappear after the cure has been completed.

- In spray or pumping equipment the peroxide is seen in the lines
- When the red peroxide is mixed into the liquid UP resin, the whole mixture turns red
- Homogeneous mixing can be observed
- During the cure the red colour disappears
- Hot spots are directly noticed.

## **3. Conclusion:**

Altogether, the number of advantages of the new cure system (based on Methylisopropylketone peroxide) over the current ones is quite remarkable. This new cure system addresses a number of issues which the marine- and sanitary – industries have been seeking improvement on for a very long time. At last, practical steps can be taken to resolve these issues in a positive way.

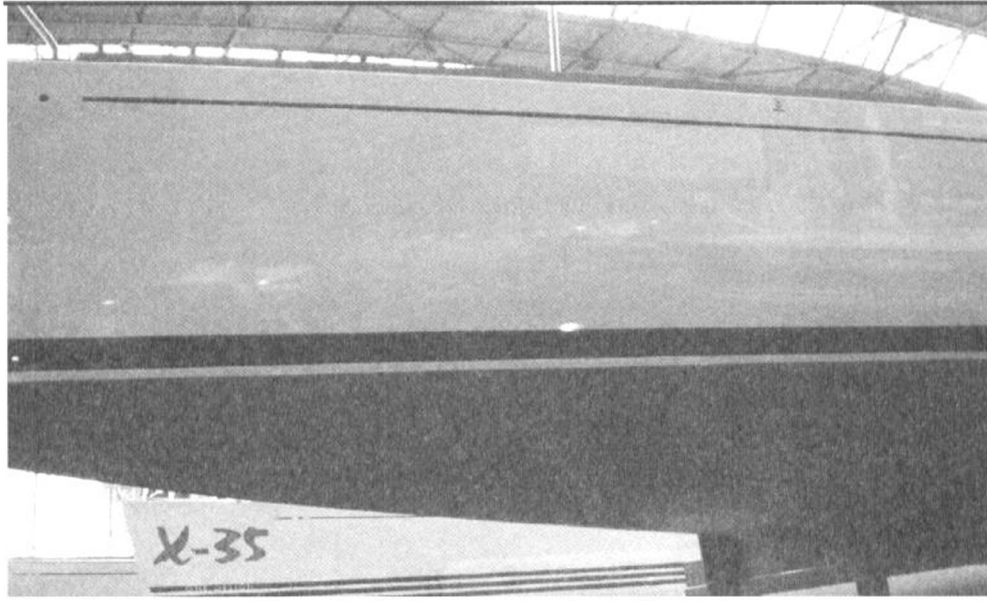


Figure 5: An improved surface of a yacht.

These technical improvements can be translated into commercial benefits via their impact on the total cost performance (e.g. reduced production time of a boat) or from the improved marketing achieved thanks to a better final appearance (improved surface finish – less fibre print-through).

The vanishing red concept (MEKP) also proves its value in the market by allowing the elimination of several practical application errors. Lack of peroxide, poor mixing, etc, can be a thing of the past if the shop floor adopts the added insurance of the MEKP.

## DOYMAMIŞ POLYESTER REÇİNESİN ÖZELLİKLERİNİ BELİRLEYEN MALZEMELER

Banu DEMİRBOĞA ASLAN

CAMELYAF SAN.A.Ş  
TÜRKİYE

### Özet

Polyesterler, cam takviyeli plastiklerin üretiminde camelyafı ile takviye edilerek; CTP içinde elyaf liflerini birbirine bağlayan, dışarıdan gelen yükü elyafa ileten, elyafa şekil ve rijidite sağlamanın yanı sıra UV dayanımı, elektrik iletkenliği, alev direnci vs. gibi spesifik özellikler de kazandırabilen termoset malzemelerdir. Bunun yanı sıra polyesterler takviyesiz olarak da kullanım alanına sahiptirler.

Polyesterlerin kullanımına ilişkin olarak ana proses yöntemlerinin en yaygın olanları SMC, BMC, RTM, el yatırması, pultrüzyon, elyaf sarma ve püskürtme tekniği olarak özetlenebilir.

Doymamış polyesterler kompozit malzeme yapımında en geniş kullanım alanına sahip reçine türüdür. Ekonomik avantajının yanı sıra; ürün çeşitliliği, mekanik, elektriksel ve ısı dayanım, kimyasal direnç, ışığa ve iklim koşullarına karşı yüksek direnç, şeffaflık, estetik görünüm, renklendirilebilirlik gibi özelliklere de sahiptir. Stiren emisyonu, alevlenebilirliği gibi özellikler dezavantaj gibi görünse de uygun katkı malzemeleri ve reçine türleri kullanılarak gereksinimlere uygun hale getirilebilir. Doymamış polyesterler; oda sıcaklığında kürlenme özelliğinden dolayı epoksi reçinelere, gıda temasına uygun reçine üretebilme ve şeffaf/açık renkli olabilme avantajlarından dolayı fenolik reçinelere göre üstünlük sağlarlar.

Endüstri ülkelerinde, doymamış polyester tüketimi termoset tüketiminin %13 – 21'ini, plastik tüketiminin %2,7'sini oluşturmaktadır (1). Doymamış polyester kullanım alanları; inşaat, otomotiv, taşımacılık, mobilya, elektrik-elektronik, savunma sanayii, marin, dekorasyon, şeklinde özetlenebilir.

Doymamış polyesterler, diasit ve glikollerin kondensasyon reaksiyonu ile sentezlenir ve stiren vb. bir monomer içinde çözünürler. Reçine genellikle kimyasal yolla (peroksit katalizörler yardımıyla) aktive edilerek serbest radikal içeren polimer zincirler oluştururlar ve reaktif monomere (stiren vb.) çapraz bağlanarak sertleşmeyi sağlarlar. Doymamış polyester üretiminde kullanılan hammadde ve katkıları;

**A) HAMMADDELER**

(Kondensasyon reaksiyon aşaması)

- Diasitler
  - Glikoller
  - Monomerler
  - İnhibitörler
  - Katalizörler
  - Akzeleratörler
- şeklinde sınıflandırılabilir.

**B) KATKILAR**

(Modifiye ürün ve jelkot üretim aşaması)

- Dolgu Malzemeleri
- Tikotropik ajanlar
- Pigmentler
- Alev geciktiriciler
- UV Stabilizatörler

Doymamış polyesterler, üretimlerinde kullanılan dibazik asitin fonksiyonel grubuna bağlı olarak ortoftalik, izo-ftalik (izo – NPG) ve bisfenolik olarak sınıflandırılırlar. Reçineye doymamışlık yani çift bağ özelliği veren hammaddesi maleik anhidrit ve fumarik asittir. Maleik anhidrit kondensasyon reaksiyonu sırasında, ısı ile izomeri olan fumarik asite dönüşür. İzomerizasyon hızı ve oranı kullanılan glikollere bağlıdır. Maleik anhidrit/fumarik asit, stiren ile çapraz bağ oluşturarak reçinenin reaktivitesini (ekzoterm pik) ve HDT değerini artırır. Reçinenin ekzoterm sıcaklığı ve süresi yani reaktivitesi, CTP parçanın kurlenme hızını belirleyerek, uygulanan prosese göre parçanın düzgün ve ya hasarlı olmasında önemli rol oynar. Doymamış polyester üretiminde kullanılan bir diğer anhidrit ise ftalik anhidrittir. Stiren monomeri ile bağdaşabilirliği, ucuz ve kolay bulunabilirliği, reçinenin sertliğini artırması önemli özelliklerindendir. İzofthalik anhidrit, reçineye yüksek HDT özelliği, mükemmel su ve kimyasal dayanımı sağlar. Ftalik anhidritin diğer bir izomeri olan tereftalik asit ise yüksek HDT özelliği sağlayan ancak aromatik solventlere ve UV ışınına karşı dayanımı azaltan doymuş bir anhidrittir. Adipik asit reçineye esneklik kazandıran ancak su ve hava direncini azaltan bir asit türüdür.

Doymamış polyester reçine üretiminde kullanılan glikoller polyesterin özelliğini belirleyen en önemli hammaddelerdir. Etilen glikol stiren uyumsuzluğu nedeniyle sınırlı kullanım oranına sahipken, propilen glikol stiren uyumu ve korozyon direnci özelliği ile kullanımı yüksektir. Dietilen glikol ise reçineye esneklik kazandırır ancak korozyon direncini düşürür. Neopentilglikol (NPG) korozyon ve atmosfer direncini artıran önemli bir glikoldür.

Monomerler, reçine viskozitesini düşürmek ve çapraz bağlanmayı sağlamakla görevli ana hammaddelerdendir. En çok kullanılan stiren olmakla birlikte, vinil tolüen daha kısa kurlenme zamanı, daha yüksek viskozite gibi özellikler sağlar. Klorostirenin, stirene göre atmosferik direnci daha yüksektir ve reçinenin HDT ve alev direncini de artırır. Metilmetakrilat reçine viskozitesini düşürürken, reçinenin kür sonrası çekme özelliğini de artırmaktadır.

Polyester üretiminde kullanılan bir diğer malzeme de inhibitörlerdir. İnhibitörler çapraz bağ reaksiyonunu yavaşlatmak ve ürünün raf ömrünü uzatmak için kullanılırlar. Bunlar serbest radikalleri absorbe ederek reçineyi stoklama süresi

boyunca güneşiği, ısı gibi etkenlerden korurlar. PTBC, HQ, PBQ, MTBHQ ençok kullanılan inhibitörlerdir.

Katalizör görevi gören peroksitler, akzeleratör yardımıyla serbest radikal oluştururlar ve polimerizasyonu başlatırlar. En çok kullanılan akzeleratörler kobaltlı bileşikler (kobalt naftanat, kobalt oktanoat) ve anilin türleridir (DMA, DEA).

Modifiye ürün ve jelkot üretiminde kullanılan katkı malzemelerinden dolgular; maliyeti düşürürken sertliği artırır. Viskozite kontrolü ve dik yüzeyde akmayı önlemek için tiksotropik katkılar (cabosil, aerosil, kil türleri) kullanılır. UV dayanım özelliği sağlamak için UV inhibitörler, reçinedeki hava kabarcığını gidermek için köpük kesici ajanlar etkilidir.

Doymamış polyester reçine geliştirme ve üretiminde; reçinenin kullanım yerine, CTP üretim proses türüne ve kullanım amacına uygun olarak belirlenen özellikler, uygun hammadde ve katkı malzemelerinden faydalanılarak reçineye kazandırılmaktadır.

### Abstract

Polyesters are main materials that reinforced by glassfiber for GRP production. They combine the fibers, conduct load coming from outside to glassfiber and provide stiffness to the fiber. Specific properties such as heat resistance, electrical conductivity, flame resistance etc. can also be gained to the polyester by raw materials and additives.

The mostly used processing methods in GRP production are SMC, BMC, RTM, hand lay up, pultrusion, continuous laminating, filament winding, spray up etc.

Unsaturated polyesters are most widely used thermosetting matrices for reinforced plastics due to good balance of mechanical, electrical, chemical and UV resistance, clarity, eusthetic appearance etc. at relatively low cost. Although styrene emissions and flammability seems to be disadvantage, they can be tolerated by using suitable additive and raw materials.

The consumption of UPR by the industrial countries accounts for 13 – 21 % of total thermoset consumption and is app. 2,7 % of total plastic consumption<sup>(1)</sup>. In addition, UPR are the mass production thermoset used for building, automotive, transportation, furniture, electricity, electronics etc.

UPR are usually manufactured by reacting together glycols and dibasic acids and resulting polymer is dissolved in styrene. Polyester and monomer crosslink to form 3D nonmelting network with heat and free radical initiation.

Polyesters are classified according to the material used in their manufacture as orthophthalic, isophthalic, iso – NPG, bisphenolic. Maleic anhydride gives crosslink sites in polymer chain and convert to fumaric acid during condensation reaction. Phthalic anhydride is widely preferred due to compatibility with styrene, low cost and high stiffness. Isophthalic acid provide high HDT, excellent water and chemical resistant. Another isomer of phthalic acid is

terephthalic acid and it increase HDT of polyester but lowers UV resistant. Lastly, adipic acid increase flexibility of resin.

Glycols are main raw materials which influence the properties of resin. For example propylene glycol is compatible with styrene and increase resistance to corrosion. On the other hand, ethylene glycol is cheap but incompatible with styrene. Diethylene glycol makes the resin flexible but reduce corrosion resistant. NPG is important one which gives atmophoric and corrosion resistant to the polyester.

Monomers are reduce resin viscosity and make crosslink with unsaturated sites of resin. The most widely used one is styrene due to low cost, compatibility and solvency. Alternative one is vinyl toluene which gives high viscosity and short cure time. Methymethacrylate reduce viscosity but increase shrinkage of resin.

The other additives are inhibitors (PTBC, HQ, PBQ, MTBHQ), accelerators (Co/Koet, DMA, DEA), fillers (calcite, talc etc.), tixotropic agents (cabosil, aerosil, clays), UV inhibitors, air release and wetting agents etc.

As a consequent; raw materials and additives in development and manufacturing of UPR determine the properties of GRP. Processing methods and where GRP is used are the main criteria for selection of materials.

## 1. Amaç

Polyester geliştirme ve üretiminde; ürün özellikleri, polyesterin kullanılacağı CTP proses yöntemine, CTP'nin kullanım yerine ve amacına uygun olarak belirlenir. Kullanılacak hammadde ve malzemelerin seçimi, üretim sürecindeki proses kontrolü ve kontrol parametreleri ürün özellikleri açısından oldukça önemlidir. Bu bildiride, sözü geçen hammadde ve malzemelerin tanıtımı, proses kontrol parametrelerinin önemi ve ürün özelliklerine olan etkisi açıklanmaktadır.

## 2. Giriş

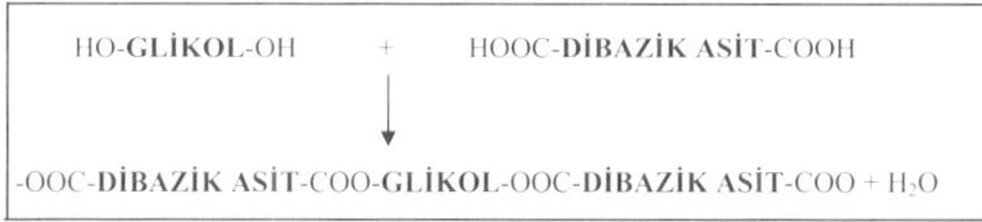
Polyesterler cam elyafı ile takviye edilerek 'cam takviyeli plastikleri' yani kompozitleri oluştururlar. Polyesterler, elyaf liflerinin birbirine bağlar, dışarıdan gelen yükü elyafa iletir, elyafa şekil ve rijidite sağlarlar. Ayrıca UV dayanımı, elektrik iletkenliği, alev direnci gibi özelliklerde kazandırır.

Doymamış polyesterler ekonomik olması, ürün çeşitliliği, mekanik, elektriksel ve ısıl dayanım, kimyasal direnç, ışık ve korozyon direnci, şeffaflık, estetik görünüm, renklendirilebilirlik gibi özelliklerinden dolayı kompozit üretiminde kullanılan en yaygın reçine türüdür. Tüm bu avantajlarının yanı sıra stiren emisyonu, alevlenebilirlik gibi olumsuz özellikleri de vardır. Ancak uygun reçine türleri ve katkı malzemeleri kullanılarak gereksinimlere uygun hale getirilebilir.

Polyesterin CTP üretiminde kullanılan proses yöntemleri SMC, BMC, RTM, el yatırması, pultrüzyon, elyaf sarma ve püskürtme tekniği olarak özetlenebilir. Polyesterlere, kullanılacak proses tekniğine göre gerekli likit özellikler kazandırılır. Örneğin, RTM polyesterinin düşük viskozitede ve yüksek dolgu kapasitesine sahip olması gerekirken; SMC polyesteri yüksek reaktivitede ve medyum viskoziteye sahip olmalıdır.

### 3. Doymamış Polyester Sentezi

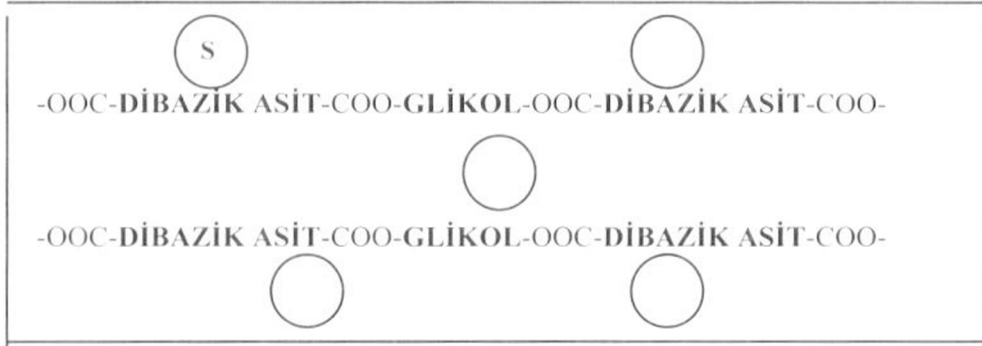
Doymamış polyesterler diasit ve glikollerin kondensasyon reaksiyonu ile sentezlenir.(Şekil 1)



Şekil 1. Polikondensasyon Reaksiyonu

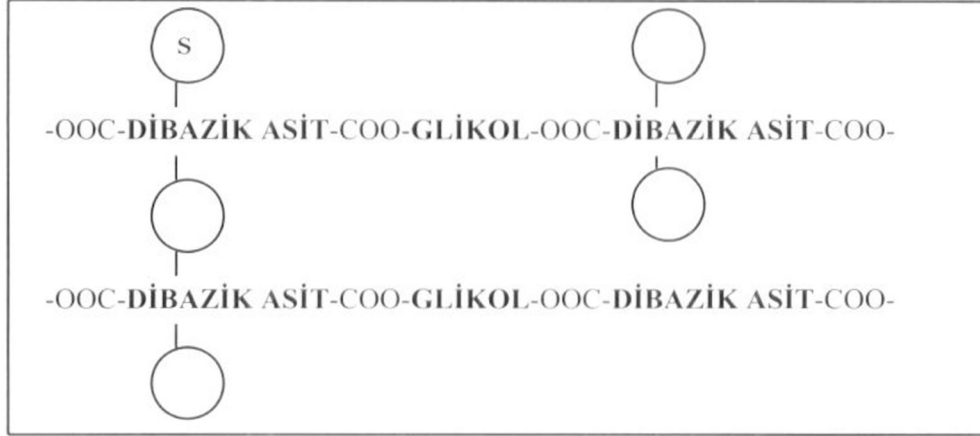
Doymamış polyester üretiminde kullanılan dibazik asit/anhidritlerin doymuş yada doymamış özellikte olması reçinenin karakterini belirler. Doymamış polyesterlerde reçineye doymamışlık özelliğini yapısında çift bağ bulunduran maleik anhidrit verir. Maleikte bulunan çift bağlar reçinenin aktif merkezlerini teşkil eder. Bir doymamış polyesterin yapısındaki doymuş/doymamış (maleik/fitalik, adipik vs.) asit oranı reçinenin reaktivitesini (ekzoterm pik) belirlemektedir.

Polikondensasyon reaksiyonu ile oluşan polimer, reaktif monomer (stiren) içinde çözülerek kullanılabilir hale getirilir. Doymamış polyester reçinede stiren molekülleri polyester zincirlerinin arasında serbest halde bulunurlar.(Şekil 2)



Şekil 2

CTP üreticisi, akzelerator (Kobalt) ve katalizör (MEKP) kullanarak zincirdeki çifte bağı aktive eder. Aktif hale gelen zincir, stiren molekülü ile çapraz bağlanarak sertleşme sağlar. (Şekil 3)



Şekil 3

#### 4. Doymamış Polyester Üretiminde Kullanılan Hammadde ve Katkılar

Doymamış polyesterler, üretimlerinde kullanılan dibazik asidin fonksiyonel grubuna göre ortoftalik, izoftalik, izo – NPG, bisfenolik olarak adlandırılırlar. Kullanılan asit ve glikoller, polyesterin kimyasal dayanımı, alev dayanımı, mekanik performansı gibi kritik özelliklerini belirlemektedir. Ayrıca kullanılan hammadde ve katkılarla reçineye ısı dayanım, hidrolitik direnç, darbe dayanımı, esneklik, elektrik iletkenliği gibi özellikler kazandırılabilir. Polyester üretiminde kullanılan kimyasal ve katkı malzemelerini aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz.

##### 4.1 Hammaddeler

Tabloda adı geçen hammaddeler polyesterin üretim aşamasında kullanılan ve reaksiyona dahil olan malzemelerdir.

Tablo 1

|                |                                             |
|----------------|---------------------------------------------|
| Diasitler      | Ftalik, Maleik, Adipik                      |
| Glikoller      | MEG, DPG, DEG, PG, NPG                      |
| Monomerler     | Stiren, viniltoluen, alfa metil stiren, MMA |
| İnhibitörler   | HQ, MTBHQ, PTBC, PBQ                        |
| Promotorler    | DMA, DEA                                    |
| Akzeleratörler | Kobalt/Potasyum Oktaat                      |

**4.1.1 Diasitler/Anhidritler ve Görevleri:**

Polyester üretiminde kullanılan diasitler (anhidrit) ve görevleri Tablo 2’de özetlenmiştir.

Tablo 2

| Diasit/anhidrit | Görevi                                        |
|-----------------|-----------------------------------------------|
| Maleik/Fumarik  | Çapraz bağlanma                               |
| Ftalik          | Ekonomik, stiren uyumu, kolay reaksiyon verme |
| İzoftalik       | Su/kimyasal dayanım,yüksek mekanik performans |
| Tereftalik asit | Yüksek HDT, korozyon direnci                  |
| Adipik asit     | Esneklik, dayanıklılık                        |
| HET asit        | Yanmazlık/alev geciktiriciliği                |

**4.1.2 Glikoller ve Görevleri:**

Polyester üretiminde kullanılan glikollerin görevleri Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 3

| Glikol            | Görevi                              |
|-------------------|-------------------------------------|
| Etilen glikol     | Ekonomik,kırılabilirlik             |
| Propilen glikol   | Stiren uyumu,korozyon direnci       |
| Dipropilen glikol | Esneklik ve korozyon direnci        |
| Dietilen glikol   | Esneklik, düşük su/korozyon direnci |
| Neopentil glikol  | UV dayanımı, su ve kimyasal dayanım |

**4.1.3 Monomerler ve Görevleri:**

Tablo 4

| Monomer          | Görevi                                                                      |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Stiren           | Ekonomik,reaktivite,reçine uyumu                                            |
| Vinil toluen     | Düşük uçuculuk,yüksek viskozite                                             |
| Alfa metilstiren | Düşük reaktivite,düşük emisyon                                              |
| Metil metakrilat | Işık stabilitesi, atmosferik direnç, düşük viskozite, yüksek hacimsel çekme |

**4.2 Katkı Malzemeleri**

Katkı malzemeleri, polimerleşme reaksiyonunun tamamlanmasının ardından reçine stiren ile seyreltildikten sonra ilave edilerek modifiye ürün ve jelkot üretiminde kullanılırlar.

Tablo 5

| Katkı Malzemesi Türü | Adı                                                             | Görevi                                 |
|----------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Dolgular             | Kalsit, Talk, Kaolen                                            | Sertliği artırır, maliyet düşürür      |
| Tikzotropik ajanlar  | Cabosil, aerosil, kil türleri                                   | Viskozite kontrolü, dik yüzeyde akmama |
| Pigmentler           |                                                                 |                                        |
| Alev geciktiriciler  | Amonyum fosfat türevleri, halojenli bileşikler, antimontrioksit | Yanmazlık ve alev geciktiriciliği      |
| Köpük kesici ajanlar |                                                                 | Hava kabarcığı giderme                 |
| Islatma ajanları     |                                                                 | Elyaf ıslanmasını kolaylaştırır        |
| UV stabilizatörler   |                                                                 | UV direnci sağlar                      |

## 5. Doymamış Polyester Üretimi:

Reaktör içine beslenen glikol ve anhidritlerin (doymuş + doymamış) ısı (180 – 210 °C) altında karıştırılarak, ortamdan suyun uzaklaştırılmasıyla polyester zincirleri elde edilir. Polimerizasyonun yürüyüşü, alınan polyester numunelerinde asit sayısı ve viskozite testi yapılarak kontrol altında tutulur. Asit sayısı ve viskozite hedeflenen değerlere ulaştığında polyester biraz soğutularak reaktif monomer (stiren) içinde çözünür. Bu aşamada sisteme inhibitör ilave edilerek çapraz bağ reaksiyonunun başlaması engellenir.

### 5.1 Molekül Ağırlığının Mekanik Performansa Etkisi:

Reaksiyonun tamamlandığı asit ve viskozite değerleri polimer zincirlerinin ortalama molekül ağırlığı ile ilintilidir. Ayrıca polyesterin mekanik performansı, kullanılan glikol ve anhidritlere bağlı olduğu gibi, polyester zincirinin uzunluğu (molekül ağırlığı) ile de yakından ilgilidir. Dolayısıyla polimerleşme reaksiyonunun sonlandırıldığı asit ve viskozite değeri polimer zincirinin uzunluğuna dolayısıyla mekanik performansına etki eder.

Polyester molekül ağırlığı ve mekanik performans arasındaki bağıntıya ilişkin olarak; ortoftalik polyester üretiminin farklı asit değerlerinde alınmış reçine numunelerinin molekül ağırlıkları analiz edilmiş, beraberinde katı oranları aynı olacak şekilde stiren ile seyreltilerek mekanik mukavemetleri test edilmiştir. (Tablo 6 – 7)

Tablo 6

| Asit (mgKOH/g) | Mn   | Mw   | Solid (%) | Viskozite (cps) |
|----------------|------|------|-----------|-----------------|
| 70             | 599  | 1260 | 60,1      | 100             |
| 55             | 662  | 1455 | 61        | 180             |
| 30             | 1232 | 3083 | 61,7      | 550             |

Tablo 7

|                      | Mn-Mw      |            |             |
|----------------------|------------|------------|-------------|
|                      | 599 – 1260 | 662 – 1455 | 1232 – 3083 |
| Eğme Dayanımı (Mpa)  | 105        | 131        | 150         |
| Eğme Modülü (Mpa)    | 3237       | 3909       | 4538        |
| Çekme Dayanımı (Mpa) | 52         | 59         | 79          |
| Çekme Modülü (Mpa)   | 2956       | 3365       | 3843        |
| Uzama (%)            | 1,7        | 2,3        | 3,0         |
| HDT (18,2 kPa)       | 53         | 57         | 63          |

Tabloda görüldüğü gibi, molekül ağırlığı arttıkça eğme ve çekme dayanımları yükselmiştir. Ayrıca, molekül ağırlığı arttıkça yani asit sayısı düşüp viskozite yükseldikçe, polyesterin yük altında eğilme sıcaklığının (HDT) da arttığı görülmüştür.

## 6. Sonuç ve Değerlendirme:

1) Polyester geliştirme ve üretiminde;

- a) Reçinenin uygulanacağı CTP'nin kullanım yerine,
- b) CTP proses türüne,
- c) Polyesterin kullanım amacına,

göre polyesterin sahip olması gereken likit/mekanik özellikler ve uygun hammadde/katkılar belirlenir.

2) Polyester üretimi sırasında kontrol parametreleri olan asit ve viskozite değerleri polimer zincirinin molekül ağırlığı ile ilişkilidir.

3) Polimerleşme reaksiyonu devam ederken asit değeri düştükçe (viskozite arttıkça) molekül ağırlığı artar.

4) Molekül ağırlığı arttıkça eğme ve çekme dayanımı da yükselmektedir.

## 7. Kaynakça

1. M. Biron, Thermosets and Coposites, Elsevier Ltd, 2004
2. J. Murphey, Reinforced Plastics Handbook, Elsevier Ltd, 1998
3. S. S Oleesky and J. G. Mohr, Handbook of Reinforced Plastics, 1964



## ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ



## ASBEST – POLİİMIT HİBRİT MATERYALLERİNİN HAZIRLANMASI VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Süleyman KÖYTEPE, Turgay SEÇKİN, Ayber YILDIRIM

İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 44280  
MALATYA

### Özet

Yüksek termal kararlı Asbest-poliimit nanokompozitleri reaktif organo Asbest ve poli(amik asit)’ten sentezlendi. Asbest – Poliimit hibrit bileşikler FTIR ve X – ray spektroskopi teknikleri ile karakterize edildi. Sentezlenen Asbest – poliimit hibrit bileşiklerinin termal özellikleri DTA ve TGA teknikleri kullanılarak belirlendi. TGA sonuçları, poliimit nanokompozitlerinin hepsinin orjinal poliimitlerden daha yüksek dekompozisyon sıcaklığına sahip olduğunu göstermiştir. Hibrit materyallere ait % 10’luk kütle kaybı hava atmosferinde 578 – 688 °C arasında değişmektedir. Fakat bu değer orjinal poliimitler için 451 – 552 °C arasındadır.

**Anahtar Sözcükler:** Asbest, Poliimit, hibrit materyal, termal kararlılık.

### Abstract

High thermally stable Asbestos – polyimide nanocomposites were synthesized from reactive Asbestos and poly(amic acid). Asbestos – Polyimide hybrids as characterized by FTIR and X – ray spectroscopy. TGA showed that the both types of polyimide nanocomposites have higher decomposition temperatures in comparison with the original polyimides. 10% weight loss belong to hybrid material is between 568 – 689 °C in air, but this value is between 455 – 561 °C in air for original polyimides.

### 1. Giriş

Günümüzde gelişen teknolojinin artan ihtiyaçlarına cevap verebilecek daha üstün materyallerin arayışı sürekli olarak artmaktadır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda hibrit materyaller hem inorganik hem de organik materyallerin özelliklerini bir arada taşıdıkları için oldukça önemlidirler. Hibrit materyaller

organik veya inorganik bileşenlerden en azından birinin nanometrenin onda biri büyüklüğünde olduğu organik – inorganik bir sistem olarak tanımlayabiliriz. Hibriti oluşturan bileşenler: moleküller, oligomerler ve polimerler olabilir. Hibriti oluşturan bileşenlerden bir tanesi polimer, diğeri ise organomodifiye kil, sol – jel metodolojisi ile hazırlanmış metaloksit bir network yada asbest olabilir. Hibrit materyallerde organik kısım olarak polimerlerin kullanılması ürüne esneklik, hafiflik ve kolay işlenebilirlik sağlamaktadır. (Polimer olarak poliimmitler gibi bir ileri teknoloji polimeri kullanılırsa elde edilecek üründe termal, mekanik ve kimyasal dayanımda söz konusudur). İnorganik matriks olarak ise ürüne düşük termal iletkenlik, oksidasyona dayanım ve düşük yoğunluk gibi pek çok önemli özelliği de beraberinde getirmektedir [1 – 4].

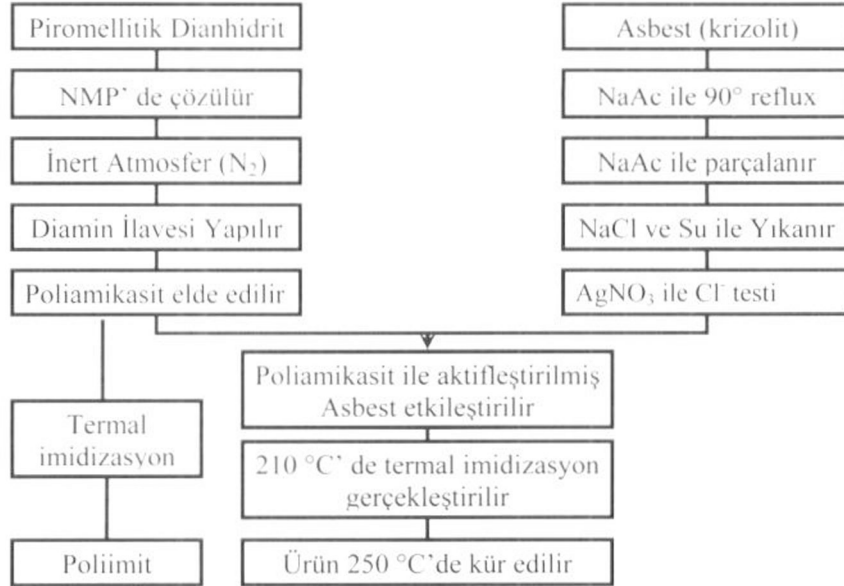
Doğal asbest ısıl kararlılığı, yüksek mekanik ve korozyon dayanımı ve izolasyon özellikleri yanında kolaylıkla elde edilebilir olması nedeni ile endüstriyel olarak oldukça farklı kullanım alanlarına sahip olmasına rağmen, sağlık regülasyonları nedeniyle kullanımında sıkıntılar yaşanmaktadır. Asbestin temel kullanım alanları arasında ısı izolasyon malzemeleri, kompozit dolgu maddeleri ve yangın koruyucu ürünler sayılabilir. [1] Endüstriyel olarak önemli kullanım alanlarına sahip olan asbestin içerdiği en büyük dezavantaj akciğer üzerine olumsuz etkileridir. Bu nedenle pek çok çalışma grubu asbestin bu üstün özelliklerini yitirmeden kompozit yada hibrit malzemelere dönüştürülmesi üzerine çalışmaktadır. Bu çalışma kapsamında da ısıl kararlı bir mineral olan asbest yine ısıl kararlı bir polimer olan poliimmitler ile etkileştirilerek asbest – poliimmit hibrit malzemeler sentezlenmiştir ve özellikleri doğal asbest ile kıyaslanmıştır [6 – 8].

Bizim de bu çalışmadaki amacımız, doğal, bol ve ucuz olan ayrıca yüksek sıcaklıklara dayanıklı bir malzeme olan Asbesti’i değerli bir polimer olan poliimmit’i kovalent bağlarla bağlayarak daha yüksek sıcaklıklara ve mekanik darbelere dayanıklı yeni bir malzeme elde etmektir. Ayrıca bu sayede asbestin kristal yapısında oluşabilecek olan değişimleri kullanarak onun kullanımını kısıtlayan kanser yapıcı özelliğini yok etmektir. Çalışmada kullanılacak polimer türü olarak ise poliimmitlerin tercih edilmesinin nedeni, poliimmitler mükemmel yapıları sonucunda termal, kimyasal ve mekanik dayanıma sahip ayrıca teknolojik açıdan önemli bir polimer sınıfı olmasıdır. “Bessonov vd. (1971)” Poliimmitler hem yapı olarak hem de fiziksel özellikleri olarak gelişen teknolojinin gereksinim duyduğu önemli materyaller arasındadır [9]. Bunun en önemli nedenlerinden bir tanesi de modifikasyonlara uygun kimyasal yapılarıdır. [10].

## 2. Materyal Ve Metod

Çalışma Kapsamında kullanılan asbest Kangal Sivas bölgesinden alınarak saflaştırılıp kullanılmıştır. Kullanılan Anhidritler Aldrich firmasından temin edilmiş ve kullanımdan önce vakumda kurutulmuştur. Diğer reaktifler ve çözücüler Fluka firmasından temin edilmiş olup 4 °A moleküler elek ile saklanmıştır.

### 3. Yöntem



Deneyssel olarak bu çalışma; asbestin temizlenmesi ve aktifleştirilmesi, diamino ve dianhidritler kullanılarak poliamik asidin hazırlanması, hibrit bileşiklerin sentezi ve karakterizasyon olmak üzere dört ana kısımdan oluşmaktadır. Poliimit sentezinde farklı dianhidritler ile poliimit yapısı çeşitlendirildi ve ayrıca farklı oranlarda çalışılarak hibrit materyalin özelliklerindeki değişimler kontrol edildi.

#### a) Ham Asbestin Saflaştırılması

50 gr ham asbest iki boyunlu balon içerisinde mekanik karıştırıcı ile 24 saat NaAc ile reflüks edildi. Süzülen asbest blendır ile NaAc içinde parçalandı. 3 kez 1N NaCl ile yıkayıp süzöldü AgNO<sub>3</sub> ile Cl<sup>-</sup> testi pozitif yanıt vermeyinceye kadar su ile yıkandı. Etil alkol ile yıkayıp 110 °C' de kurutuldu.

#### b) Asbest -3- aminopropil trietoksi silan hibrit materyalinin sentezi

APS'nin Asbest'e kovalent bağ ile bağlanması sol – jel yöntemi kullanılarak aşağıdaki şemada gösterildiği gibi yapılmıştır



### c) Poliamik asit ve Poliimitlerin Sentezi

$$\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2 + \text{Pyromellitic dianhydride} \longrightarrow \text{Polyamic acid}$$

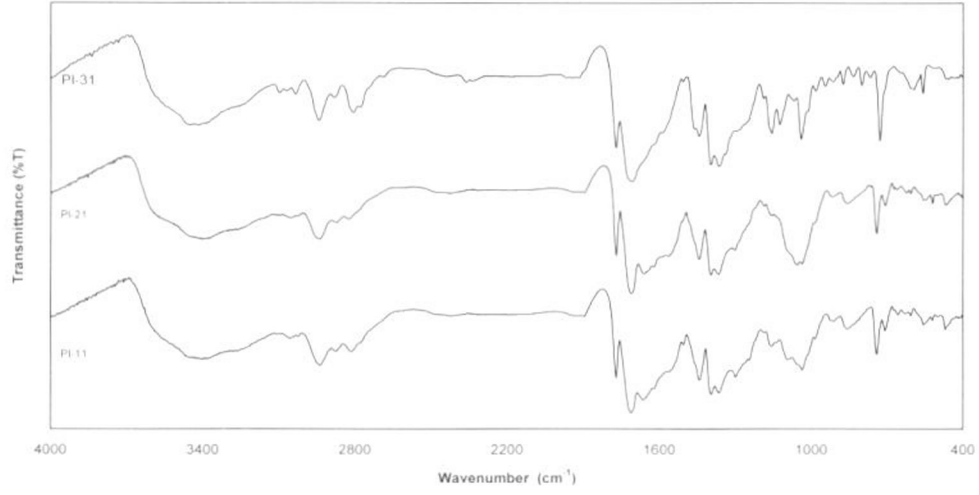
Sekil 2. Poliamik asit oluşumu.

#### d) Asbest-Poliimit Hibrit Sistemlerinin Hazırlanması

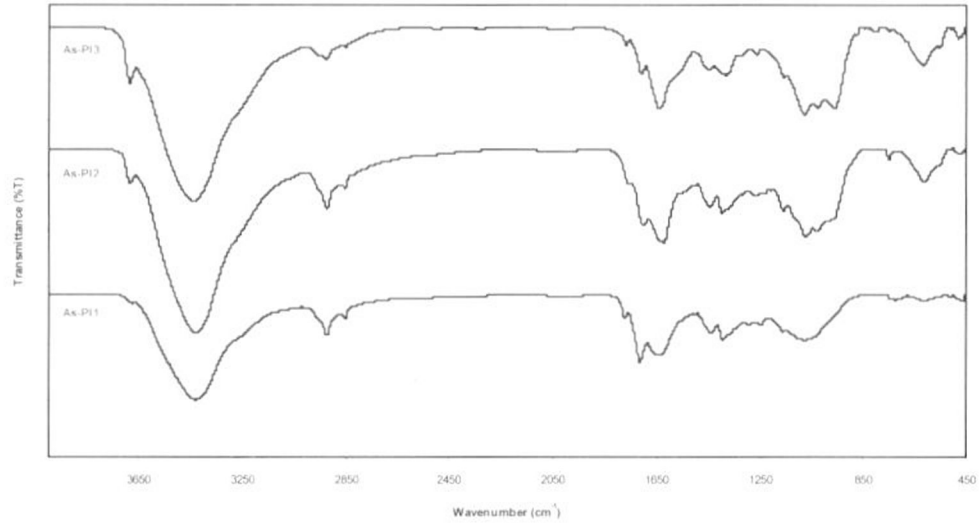
$$\begin{array}{c} \text{---R---NH---} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{R'---} \\ \text{H}_2\text{N---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{---Si---O---} \\ | \\ \text{---Si---O---} \end{array} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{---R---N---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{N---} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \text{N---} \left( \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{---Si---O---} \\ | \\ \text{---Si---O---} \end{array} \right)_n \text{---} \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{---Si---O---} \\ | \\ \text{---Si---O---} \end{array}$$

The figure consists of two plots. The left plot is a DSC (Differential Scanning Calorimetry) analysis showing heat flow versus temperature (°C) from 300 to 400. It contains two curves: the top curve is labeled 'Ham Asbest' and the bottom curve is labeled 'Modifiye Asbest'. Both curves show endothermic peaks, with the top curve having a peak labeled 'Mikrofon' and the bottom curve having a peak labeled 'Fiber'. The right plot is a TGA (Thermogravimetric Analysis) graph showing weight loss percentage (%) versus temperature (°C) from 0 to 800. It contains two curves: the top curve is labeled 'Ham Asbest' and the bottom curve is labeled 'Modifiye Asbest'. Both curves show a significant weight loss starting around 400°C, with the 'Modifiye Asbest' curve showing a slightly higher weight loss percentage at 800°C.

165

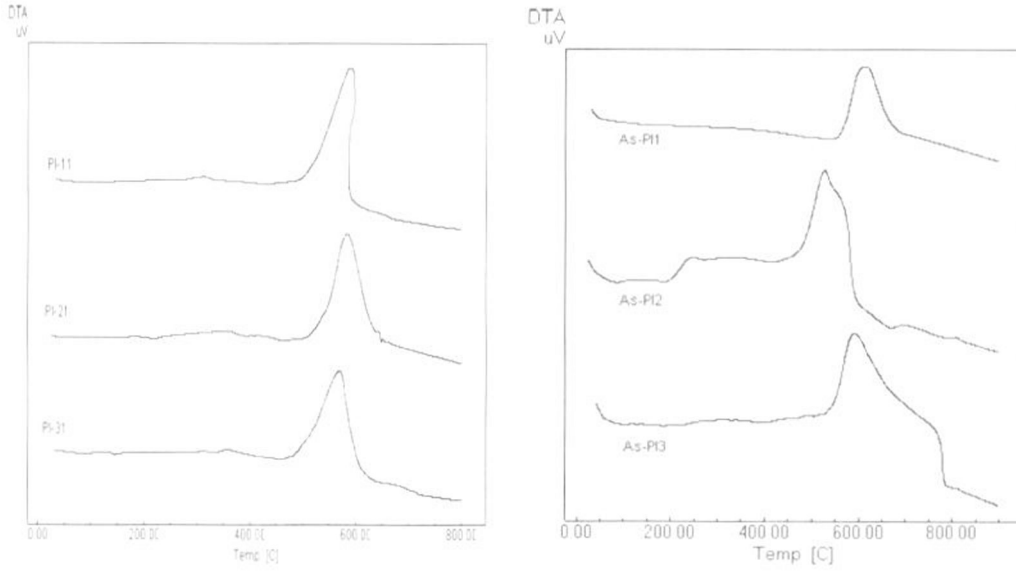


(a)

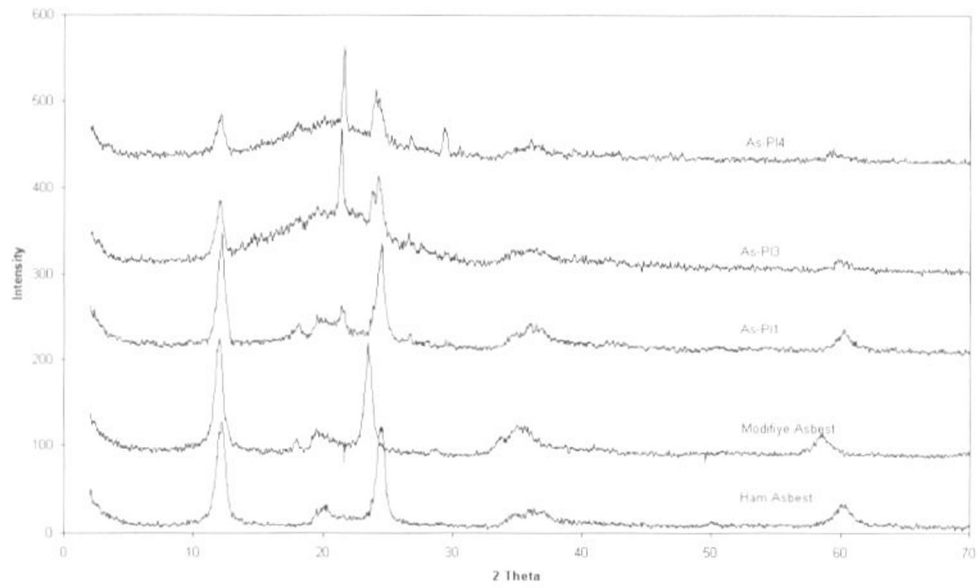


(b)

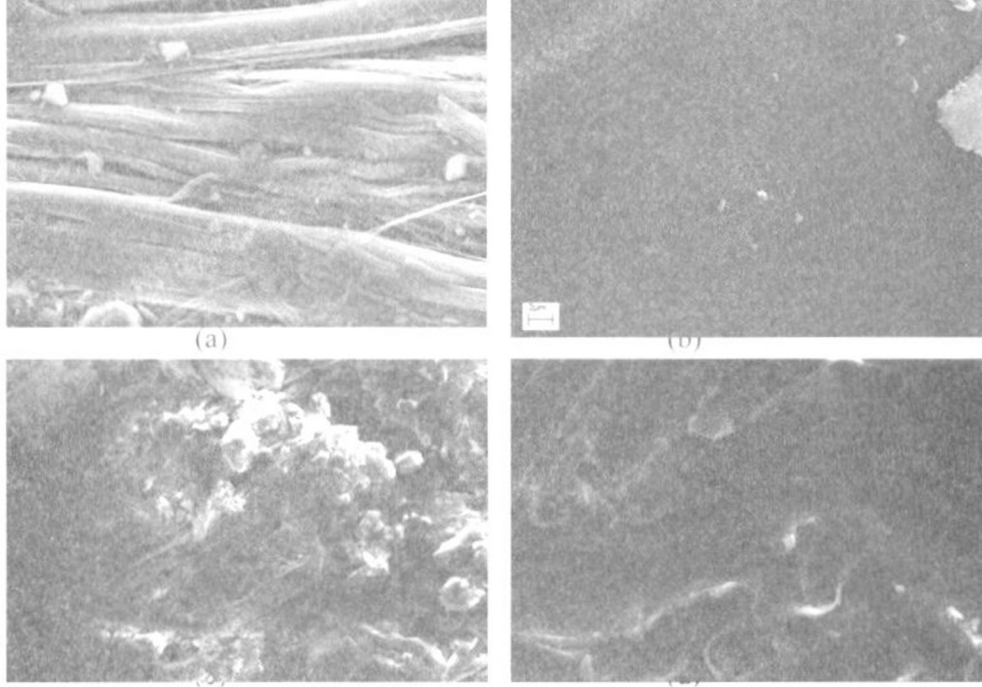
Şekil 2. Poliimidlere (a) ve hibrit materyallere (b) ait FTIR spektrumları.



Şekil 3. Poliimidlere (a) ve hibrit materyallere (b) ait DTA termogramları.



Şekil 4. Hibrit materyallere ait X – ray spektrumları.



Şekil 5: Saf asbest (a), Poliimit (b), % 3 Poliimit (c) ve % 6 Poliimit içeren hibrit materyallere ait SEM görüntüsü

**Tablo 1.** Poliimit ve hibrit materyallere ait fiziksel özellikler.

| Adı     | d<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | η (dL/g)<br><sup>a</sup> | Çözünürlük <sup>b</sup> |      |     |      |     |
|---------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|------|-----|------|-----|
|         |                           |                          | NMP                     | DMSO | DMF | DMAc | THF |
| PI-1    | 1,29                      | 1,51                     | +                       | +    | +   | +    | ±   |
| As-PI-1 | 1,44                      | -                        | -                       | -    | -   | -    | -   |
| PI-2    | 1,30                      | 1,69                     | +                       | +    | +   | +    | ±   |
| As-PI-2 | 1,48                      | -                        | -                       | -    | -   | -    | -   |
| PI-3    | 1,09                      | 1,12                     | +                       | +    | +   | +    | ±   |
| As-PI-3 | 1,27                      | -                        | -                       | -    | -   | -    | -   |
| PI-4    | 1,18                      | 1,29                     | +                       | +    | +   | +    | -   |
| As-PI-4 | 1,29                      | -                        | -                       | -    | -   | -    | -   |

(a: NMP içerisinde 0,50 g/dL 30 °C’de ubdelohde viskozimetresi ile)

(b: + çözünür, ± ısı ile çözünür, - çözülmez.)

Sonuç olarak elde edilen Asbest – poliimit hibrit bileşikleri yüksek sıcaklıklara ve yapılarına bağlanan poliimitlerden kaynaklı olarak mekanik etkilere

karşı dayamklıdır. Termal kararlılık yönünde termogravimetrik analiz sonuçlarına göre Hibrit materyallere ait % 10'luk kütle kaybı hava atmosferinde 578 – 688 °C arasında değişmektedir. Fakat bu değer orjinal poliimitler için 451 – 552 °C arasındadır. Bu da göstermektedirki bu denli bir hibrit oluşumu yaklaşık olarak 100 °C' ye varan bir termal kararlılık sağlamıştır.

## 5. Kaynaklar

1. Rong J., Jing Z, Li H. Macromol. Rapid Commun. 22, (2001), 329 – 334
2. Zheng H. B, Wang Z. Y., Macromolecules 33, (2000) 4310 – 4312.
3. S. Y. Yang, C. E. Parka, M.S. Jung, Polymer 44, (2003) 3243 – 3249.
4. N. A. Adrova, M. I Bessonov, L. A. Laius, A.P. Rudakov; 1971  
Polyimides, Tecnomie publication, Stamford,
5. D. M. Delozier, R. A.Orwoll, J. F.Cahoon, J N. J.ohnston, J.G.Smith, and J. W.Connell, 2002. Polymer, 43, 3, 813 – 822
6. T. Agag, T. Koga and T. Takeichi, 2001. Polymer, 42, 8, 3399 – 3408
7. R. Magaraphan, W. Lilayuthalert, A Sirivat and J. W.Schwank, 2001. 61, 9, 1253 – 1264
8. Y. Yang, Z. Zhu, J. Yin, X. Wang, Z. Qi, 1999. 40, 4407 – 4414
9. J. W. Kim, L. F.iu, H. J. Choi, S. H. Hong, J. Joo, 2003. 44, 289 – 293
10. Y. Onal, E Yakinci, T. Seekin, MG. İçduygu, Colloid And Surface, 2005, 255, 27 – 32