

POLİETİLENİN EKSTRUZYONUNDA PERİYODİK BİÇİM BOZUKLUKLARININ YENİ PROSES İYİLEŞTİRİCİLER İLE GİDERİLMESİ

INVESTIGATION OF THE PERIODIC SURFACE DISTORTIONS IN EXTRUSION OF POLYETHYLENE AND USAGE OF NOVEL PROCESSING AIDS TO OVERCOME THESE INSTABILITIES

Ahmet Meriç, MSc., Meral Kaya, Dr., Nurseli Uyanık, Prof. Dr.*
I.T.U. Faculty of Science and Letters, Chemistry Department, 34469 –
Maslak, Istanbul

* uyanik@itu.edu.tr

Özet

Poliolenler özellikle endüstride ekstrüzyon ile işlemede kullanılırlar (1). Plastik ekstruderleri kabaca üç işlem gerçekleştirirler. Malzemeyi eritir, kalıptan dışarı çıkarmak için gereken basıncı oluşturur ve eriyik plastiği karıştırıp gereken gerilimi oluştururlar. Polimer ekstruder ürünleri yeterince yüksek basınç altında aktıkları zaman akış kararsızlıkları gösterirler. Lineer polimerlerde bu kararsızlıkların ilk görünüm şekli ürünün yüzeyindeki küçük periyodik genişlemelerdir.

Periyodik yüzey bozuklukları eriyik metal ara yüzeyinde oluşur ve özellikle kritik kesme gerilimi üzerindeki ekstrüzyon hızlarında ortaya çıkmaktadır (2). Bu nedenle bu tür yüzey bozuklukları poliolefinlerin ekstrüzyonla şekillendirilmesi işleminde, üretim hızını engelleyen bir faktördür. Eğer kritik kesme gerilimi değeri daha yukarılara çekilebilirse, bu poliolefinlerin ekstruderle şekillendirilmesinin daha yüksek hızlarda yapılabileceği manasına gelecektir.

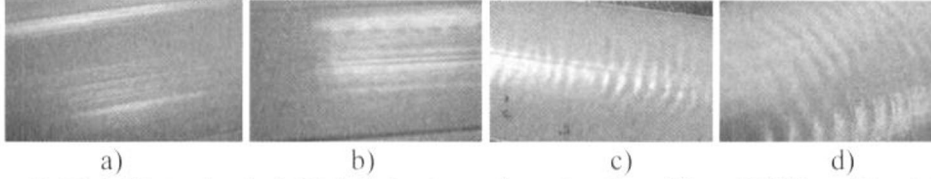
Bu çalışmada, laboratuvar düzeyinde bir ekstruder kullanılarak alçak yoğunluklu polietilenin (AYPE) ekstrüzyonla üretimdeki yüzey bozuklukları incelendi ve bu bozuklukların ticari katkılar aracılığıyla düzeltilmesine çalışıldı.

Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) olarak Petkim'in ticari bir polimeri olan Petilen G-03-5 kullanıldı. Florlu polimer esaslı proses katkısı Dyneon FX 5920 PPA ve Dyneon FX 9613 PPA ile α,ω dihidroksi polikaprolakton-poli (dimetil siloksan) (PCL – PDMS – PCL) Goldschmidt Chemical firmasının üç bloklu ticari kopolimeri (H-Si 6440) yeni proses katkısı olarak yüzey bozukluğu çalışmalarında test edildi.

Sonuçların değerlendirilmesi için MFR ölçümleri DIN ISO 1133 prosedürüne göre Haake Melt Flow cihazı ile yapıldı. Diğer bazı reolojik özellikleri görmek için TA instruments AR 2000 model reometre kullanıldı. Yüksek çözünürlüklü yakın çekim yapma özelliğine sahip 5.1 mega piksel Sony DCR-W fotoğraf makinesi yüzey bozuklukları ile ilgili çalışmaları resimlemek için kullanıldı.

Literatürde geçen kiritik kesme gerilimi değeri (0.1 MPa) test edildi (3). Bu amaçla LDPE şerit kalıbı ile farklı ekstrüder hızları kullanılarak denendi. 70 bar kalıp basıncına kadar herhangi bir yüzey bozunması gözlemlenemedi. 70 bar basıncın üzerinde ekstruder hızı adım adım artırıldı.

Bazı ufak boyutlu köpekbalığı derisi eriyik kırılması bozunmaları 0.154 MPa kesme gerilimi değerinde ortaya çıkmaya başladı. Literatürde bahsedildiği gibi 0.1 MPa değeri üzerindeki kritik kesme gerilimlerinde ince aralıklarla başlayan bozunmalar “köpekbalığı derisi” bozunması olarak bilinir (Şekil 1.). Literatürdeki değeri çalışmalarımızda da gördük.

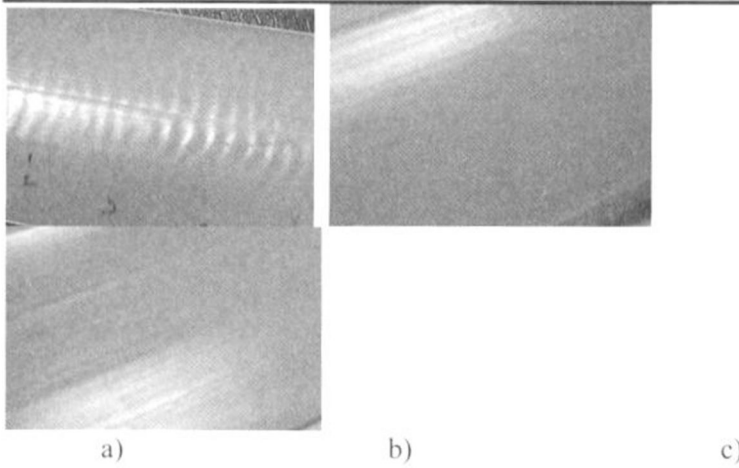


Şekil 1. Ekstruderde değişik kalıp basınçları altında çekilen AYPE şeritle: a) 70 Bar, b) 90 Bar, c) 110 Bar, d) 161 Bar

Dyneon ticari katkıları ve H-Si 6440 silikon içerikli katkısının yüzey bozukluklarına etkisini görmek üzere bu iki malzeme çeşitli ekstrüzyon hızlarında test edildi (4).

Eriyik akış indeksi değerleri incelendiğinde, iki katkı örneğinin değerleri de saf LDPE nin değerinden yüksek olduğu fakat değerler arasında önemli bir fark olmadığı görülmüştür. Reometre ile yapılan test neticelerinde bütün örneklerin ‘psuedoplastic’ tavır izlediği görülmüştür. Katkıların ikisinin de sıfır kesme vizkosite değerlerinin saf LDPE den fazla olduğu, H-Si 6440 katkılı LDPE nin ise en büyük sıfır kesme vizkositesine sahip olduğu görülmüştür. 0.5 rad/s frekans değeri reoloji testi sonuç grafiklerinde bir sınır değer gösterdi. Bu değer in örneklerin Newton akışı ve Newton dışı (psödoplastik) bölgeler arasındaki geçiş değeri olduğu söylenebilir.

Şekil 2.’de görüldüğü gibi Dyneon ticari katkılarının kritik kesme gerilimi üzerinde daha iyi yüzeyler elde etmeye yardımcı olduğu tespit edildi. H-Si 6440 benzer özellikler göstererek köpekbalığı derisi yüzey bozukluklarını azalttı. Bununla beraber, bu katkının daha az oranda kullanım avantajı sağladığı da tespit edildi.



Şekil 2. Aynı kesme gerilimi altında numunelerin yüzey görünümleri a) LDPE, 110 Bar, b) 1500 PPM FX 5920, 110 Bar, c) 750 PPM H-Si 6440 at 110 bar.

Polyolefins are especially used in extrusion process in the industry (1). The plasticating extruder performs three actions in process. It melts or plasticates the material, it generates the pressure on the material to force it through to die orifice, and it shears and mixes the material. Polymer extrudate flow exhibits instabilities under sufficiently high stress. In the case of linear polymers the first appearance of instability is periodic small – amplitude distortion of the extrudate surface.

Regular surface irregularities generated at the melt/metal interface especially at higher extrusion rates which is above critical shear stress point (2). Hence these surface irregularities which are undesired are a limiting factor for extrusion manufacturing speed of the polyolefinic thermoplastics. If it is provided to move this critical shear stress value to higher points, this will mean that: polyolefinic products will be produced with higher productivity.

In this project, a lab scale single screw extruder machine was used during these experiments. Surface irregularities of the low density polyethylene (LDPE) were studied and it was tried to be eliminated by using commercial additives.

Low density polyethylene (LDPE) used is a commercial product of Petkim Petilen G 03-5. Dyneon FX 5920 PPA and Dyneon FX 9613 PPA were used as fluorinated polymers based processing aids. The α,ω dihydroxy polycaprolactone-poly (dimethylsiloxane) (PCL – PDMS – PCL) triblock copolymer (H-Si 6440) used was a commercial product Goldschmidt Chemical Corp. and was tested as a novel processing aid.

For the observation of results, MFR measurements were made by Semi-Automatic Haake Melt Flow in DIN ISO 1133 as procedure. And also some other rheological behavior of the compounded materials was also observed by TA instruments AR 2000 model rheometer. High resolution 5.1 mega pixel Sony DCR

– W digital camera which has close – up mode was used to picture the surface conditions of the samples.

In order to determine the critical shear stress approximate value of 0.1 MPa that was stated in the literature was tested (3). For this purpose LDPE was extruded by the slit die under different extrusion rates.

Up to 70 bar die pressure, almost no surface defect has been seen. After the 70 bar die pressure, the screw speed has been increased step by step.

Some small amplitude sharkskin melt fracture defect has been seen at the shear stress value of 0.154 MPa. As it is mentioned in literature; during extrusion, at a critical wall shear stress greater than about 0.1 MPa, fine-scale surface irregularities appears, commonly known as “sharkskin” (Figure 1.). We almost got the same result.

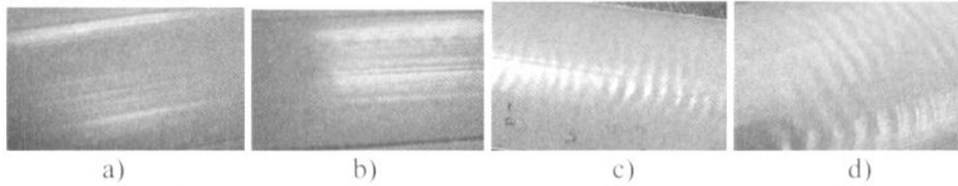


Figure 1. Surface appearance of the extruded LDPE slits in different die pressures: a) 70 Bar, b) 90 Bar, c) 110 Bar, d) 161 Bar

In order to see the effects of the Dyneon’s processing aids, we used these fluorinated processing aids in different ratios (4). We also tried the H-Si 6440 as a novel processing aid because of its similar properties.

When we compare the melt flow rates, it has been seen that both samples have higher MFR values than the pure LDPE has, and there is no significant difference among results. The rheometer test results showed that; all the samples showed the pseudoplastic behavior and both of the samples has higher zero shear viscosity, and the H-Si 6440 has the highest one. The 0.5 rad/s frequency value showed a boundary on the all rheometer test plots. This 0.5 rad/s value can be saying as the boundary of Newtonian and pseudoplastic region

It has been seen that in Figure 2.: Dyneon processing aids helped to have better surface conditions above the critical shear stress value. The H-Si 6440 has also showed similar advantages regarding the sharkskin melt fracture. It has also been seen that; it also has some advantages such as lower usage level.

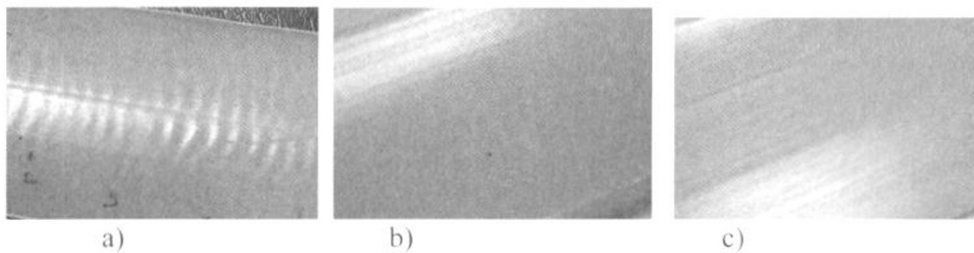


Figure 2. Surface appearance of the extruded samples in same shear stress point:
a) LDPE at 110 Bar, b) 1500 PPM FX 5920 at 110 Bar, c) 750 PPM H-Si 6440 at
110 bar.

References

1. Baird, D. G., Collias, D. I., "Polymer Processing Principles and Design", John Wiley & Sons, Inc., New York (1998)
2. Ramamurthy, A.V., J. Rheol. 30, 337 (1986)
3. C. J. S. Petrie and M. M. Denn, AIChE J., Z & 209 – 236 (1976)
4. Migler, K. B., Son, Y., Qiao, F., Flynn, K., J. Rheol, 46, 383 (2002)

ZEİN FİMLERİNİN SU SORPSİYON VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNDE PLASTİKLEŞTİRİCİ VE SELÜLOZ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Dildare BAŞALP, Funda TIHMINLIOĞLU
Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, İzmir Yüksek
Teknoloji Enstitüsü, Gülbahçe Köyü, 35437, Urla-İzmir,

dildaremetin@iyte.edu.tr

Özet

Günümüzde sentetik polimerlerin tüketimlerinin ve atıklarının artması, doğada biyolojik olarak bozunabilen biyo polimerlerin önemini arttırmıştır. Biyopolimerlerden elde edilen filmler üzerine yapılan çalışmalar mısır proteini olan zeinin biyo bozunur polimer olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Biyobozunur ve yenilenebilir olan zein'in polimerik malzemelerde kullanılması katı plastik atıkların azalmasında olumlu etki göstermektedir. Bu anlamda zein özellikle film, kaplama ve plastik uygulamalarda hammadde olabilecek özellikte olup tüm biyo bozunur polimerlerde olduğu gibi sudan etkilenmektedir [1-8]. Bu amaçla bu çalışmada, zein filmlerinin su sorpsiyon ve mekanik özelliklerini geliştirmek ve maliyetini azaltmak amacıyla plastikleştirici ve selüloz etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Zein filmleri çözücü yöntemiyle etanol çözeltisinde hazırlanmıştır. Zein filmlerinin su sorpsiyon ve mekanik özelliklerinde plastikleştirici ve selüloz etkisinin belirlenmesi amacıyla %0, 20, 30 ve 40 oranlarında polietilen glikol (PEG 4000) ve % 5 ve % 10 oranlarında selüloz kullanılmıştır. Zein filmlerinde selüloz miktarı arttıkça gerilme dayanımlarında azalma su sorpsiyon özelliklerinde artış gözlenmiştir. Plastikleştirici ilavesiyle filmlerin uzama değerlerinde artış gözlenmiştir. Zeinin kullanım alanını genişletmek ve sentetik polimerlerin çevreye verdiği zararı azaltmaya yönelik yürütülen bu çalışmada, plastikleştirici ve selülozun zeinin mekanik ve su sorpsiyon özelliklerine etkileri saptanmıştır. Sonuç olarak, biyo bozunur ve yenilenebilir olan zein'in kullanılması katı plastik atıkların azalmasında olumlu etki sağlayacaktır.

Kaynaklar

1. Cho S.Y., Park J.W. Rhee C., "Properties of Laminated Films from Whey Powder and Sodium Caseinate Mixtures and Zein Layers", *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 35, 2002, 135 – 139.
2. Corradini E., Medeiros E.S., Carvalho A.J.F., Curvelo A.A.S., Mattoso L.H.C, "Mechanical and Morphological Characterization of Starch/ Zein Blends Plasticized with Glycerol", *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 2006, 4133 – 4139.
3. Lawton, W., J., "Zein: A History of Processing and Use", *Cereal Chemistry* 79, 1 – 18, 2002.
4. Parris N., Dickey L.C., Kurantz M.J., Moten R.O., Craig J.C, "Water Vapor Permeability and Solubility of Zein/Starch Hydrophilic Films Prepared from Dry Milled Corn Extract", *Journal of Food Engineering*, 32, 1997, 199 – 207
5. Ryu S. Y., Rhim J. W., Roh H. J., Kim S. S., "Preparation and Physical Properties of Zein – Coated High-Amylose Corn Starch Film", *Lebensm. – Wiss. u. – Technol.*, 35, 2002, 680–686.
6. Wangy., Padua G.W., "Water Sorption Properties of Extruded Zein Films", *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52, 3100 – 3105
7. Weber, J. Claus, "Biobased Food Packaging Materials for the Food Industry - An European Concerted Action", 2000.
8. Wu Q., Sakabe H., IsobeS., "Studies on the Toughness and Water Resistance of Zein-Based Polymers by Modification", *Polymer* 44, 2003, 3901 – 3908

POLİPROPİLEN FİMLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNE MONTMORİLLONİT VE ZEİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

THE EFFECT OF ADDITION OF ZEIN AND MONTMORILLONITE ON MECHANICAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE

İsa Doğan ATİK, Dildare BAŞALP, Funda TIHMINLIOĞLU
Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, İzmir Yüksek
Teknoloji Enstitüsü
Gülbahçe Köyü, 35430, Urla-İzmir, Türkiye

isaatik@iyte.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, yüksek miktarlarda tüketilen bir polimer olan polipropilen (PP)'in mekanik özelliklerini geliştirmeye yönelik olarak montmorillonit (MMT) ve biyobozunur polimerden zein ilavesinin etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Montmorillonit'in (MMT) polimerlerin mekanik, ısı, gaz geçirgenliği ve proses özelliklerinin geliştirilmesi ve maliyetlerinin düşürülmesi amacıyla yönelik kullanılabileceği saptanmıştır. Bununla birlikte, mısır proteini olan zeinin biyo bozunur polimer olarak film, kaplama ve plastik uygulamalarda hammadde olarak kullanılabileceği önerilmektedir. Çalışmada %5 ve 10 oranlarında montmorillonit (MMT) içeren PP kompozitlerinde % 2.5, 5 ve 10 oranlarında zein kullanılmıştır. Ayrıca, organofilik yapıda montmorillonit, hekzadesiltrimetil amonyum klorür (HTAC) kullanılarak iyon değişim yöntemiyle modifikasyonu yapılmıştır. PP kompozitler Thermo Haake Reometre ve Carver sıcak presinde hazırlanmıştır. Kompozitlerin mekanik özelliklerinden gerilme dayanımı ve kopmada uzama değerleri incelenmiştir. PP kompozitlerinde dolgu malzemesi miktarı arttıkça gerilme dayanımlarında azalmanın yanında montmorillonitin modifiye edilmesi sonucu PP kompozitlerin gerilme dayanımlarında artış gözlenmiştir.

Zein'in polimerlerde kullanımına yönelik yürütülen bu çalışmada, zeinin PP-montmorillonit kompozitlerinin mekanik özelliklerine etkisi saptanmıştır.

Abstract

The purpose of this study to investigate the effect of addition of zein and montmorillonite on mechanical behavior of polypropylene (PP) that one of the most widely used plastics in large volume. To overcome the disadvantages of PP, such as low toughness, the addition of clay particles that contains polar functional groups was studied. Polymers with particulate clay particles as fillers have wide industrial applications to improve stiffness and toughness of polymers, to enhance their barrier properties. The low concentration of these fillers needs to be added to the polymer system to obtain desired property improvement. The improvements of clay/polymer composites are significantly higher than those achieved in traditional filled polymers. The most useful filler is organophilic layered silicates is derived from montmorillonite (MMT). MMT is composed of silicate layers that are 1 nm thick in planar structure and 200-300 nm in the lateral dimension. The typical chemical structures of montmorillonite usually consist of two fused silica tetrahedral sheets sandwiching an edge-shared octahedral sheet of either magnesium or aluminum hydroxide. The hydrophobic behavior and an increase in spacing between the layers of silicate are important factors which make organophilic montmorillonite compatible with most hydrophobic polymers.

The polymers used in clay/polymer composite systems produced mostly from fossil fuels, are consumed and discarded into the environment, ending up as wastes that do not degrade. Therefore, there is an urgent need for the development of green polymeric materials that would not involve the use of toxic or nonious components in their manufacture, and could allow degradation via a natural composting process. Biodegradable polymers that can alleviate the environmental impact of plastic waste have attracted increasing interest in recent years. Although biopolymers are recyclable and renewable, they have poor mechanical properties. Therefore, biodegradable polymers are usually blended with synthetic polymers to reduce their environmental pollution. Many proteins, especially wheat, corn and soya proteins, are capable of forming polymers that can function as blends for synthetic polymers. Corn zein has been examined as a possible raw material for polymer application. Due to the high proportion of hydrophobic amino acids present, zein shows high resistance to water. In addition, since strong intermolecular forces between the protein chains, zein has poor mechanical properties.

In this study, the effect of addition of biodegradable zein and montmorillonite (MMT) on mechanical properties of polypropylene (PP) was investigated. Furthermore, the structural modification of MMT using hexadecyltrimethyl ammonium chloride (HTAC) was applied to examine the effect of modified MMT on PP-zein composites.

The results showed that the addition of MMT to PP composites improves the mechanical properties of the material. Furthermore, an extra increase in mechanical properties of PP was obtained by using modified MMT. However, a further increase in montmorillonite content such as 10 wt% brought about an

adverse effect on the mechanical properties as evidenced by a significant decrease in tensile strength and elongation. An excess MMT content was a likely cause of phase separation and poor particle distribution, leading to poor mechanical properties. And the addition of zein to PP-MMT composites decreased tensile strength and elongation of composites.

1. Giriş ve Amaç

Polimerler ucuz ve dayanıklı malzemeler olmalarından dolayı modern endüstri ekonomisinde önemli bir yere sahiptirler. Günümüzde polimerik kompozitler adıyla yapılarında dolgu malzemeleri kullanılarak mekanik ve bariyer özellikleri geliştirilen polimerler oldukça yaygın uygulama alanlarına sahiptirler [1]. Polimerlerin dolgu malzemeleri ile özelliklerinin geliştirilmesinin yanı sıra maliyetlerinin de düşürülüyor olması polimerik kompozitlerin önemini arttırmaktadır. Bu alanda, polimer-kil kompozitleri göstermiş oldukları üstün mekanik, ısı, gaz bariyer özellikleri ve düşük maliyetleri ile dikkat çekmektedirler. Polar olmayan polimerler içerisindeki organik kilin dağılımı kompozitlerin hazırlanmasında önemli rol oynamaktadır [2]. Genel olarak kilin yapısında bulunan silikat tabakalarının polimer matrisi içerisinde homojen bir dağılım göstermesi iyi sonuçlar vermektedir. Bununla birlikte, kompozitlerin hazırlanması sırasındaki koşullar malzemenin son özelliklerine etki etmektedir[3]. Son zamanlarda, polimerik kompozit alanında küçük parça boyutuna ve geniş yüzey alanına sahip montmorillonit (MMT) minerallerinin önemi artmıştır. Montmorillonit düzlemsel yapıda 1 nm ve yan boyutta ise 200-300 nm kalınlığında olan silikat tabakalar içermektedir. Bu kil silikatları, çözünür silika ve magnezyum veya alüminyum içeren çözeltilerin kristalleşmesi sonucu oluşur. MMT 2:1 tabaka yapısına sahiptir [4]. Montmorillonit'in kimyasal yapısı genelde iki tetrahedral silika tabaka arasında sıkışmış halde yer alan oktahedral magnezyum veya alüminyum hidroksit tabakalarından meydana gelmiştir. Tetrahedrallerin tümü Si^{4+} iyonu içermekte olup, ortadaki düzlemde normal olarak alüminyum ve magnezyum atomları yer almaktadır. Kuru montmorillonitlerde tabakalar arası bu bağlanmalar daha kuvvetlidir. Montmorillonitler su ile temas ettiğinde, su tabakalar arası boşluğa girip kilin şişmesine neden olmaktadır. Montmorillonitlerin karakteristik özelliklerinden biri de; su ve iyon adsorpsiyonu için büyük yüzey alanına sahip olmalarıdır. Alkil amonyum tuzları ile modifikasyonu sonucu elde edilen organofilik montmorillonitin hidrofobik davranışı ve silikat tabakaları arasındaki boşluğun artışı, onun birçok hidrofobik polimerlerle uyum içerisinde kullanılmasını sağlamaktadır [3 – 9].

Farklı sektörlerde kullanılan bu polimer-kil kompozit sistemlerinde kullanılan polimerler çoğunlukla petrol türevli olup, tüketimlerin ve atıklarının artması, bozunabilme özelliğine sahip olmayan bu malzemelerin atıklarının doğada giderek artmalarına neden olmaktadır. Sentetik plastik atıkların yakılmasıyla kirliliğinin önüne geçilmeye çalışılsa da, bu süreç başta yüksek miktarlarda karbon

dioksit gazı olmak üzere birçok zehirli gazın atmosfere salınmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, sentetik plastik atıklarının yol açtığı çevre kirliliğinin önlenmesine yönelik biyobozunur polimerlerin kullanımlarının artması giderek ilgi çekmeye başlamıştır [9 – 10].

Biyobozunur polimerler geriye dönüşebilirlikleri ve yenilenebilirlikleri açısından sentetik polimerlere oranla daha avantajlı olmalarına rağmen zayıf mekanik özellikleri uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Günümüzde, zayıf mekanik özelliklerden dolayı biyobozunur polimerler sentetik polimerlerle birlikte kullanılarak, sentetik polimerin oluşturduğu çevresel kirliliğin azaltılması amaçlanmaktadır [9 – 10].

Biyobozunur polimerler arasında yenilenebilir bir ham madde olan proteinler oldukça önemli bir yere sahiptirler. Protein bazlı biyobozunur polimerler daha çok buğday, mısır ve soya proteinleri kullanılarak elde edilirler. Mısır proteini olan zein, çevre dostu plastiklerin hazırlanmasında kullanılan, biyobozunurluğu yüksek önemli bir malzemedir. Yapısında bulunan hidrofobik amino asitler sayesinde oldukça yüksek bariyer özelliklerine sahiptir. Bunların yanısıra, zeinin mekanik özellikleri yapısındaki protein zincirlerinin moleküler arası güçlü etkileşiminden olumsuz yönde etkilenmektedir [10].

Bu çalışmada, yüksek miktarlarda tüketilen bir polimer olan polipropilenin (PP) mekanik özelliklerine montmorillonit (MMT) ve biyobozunur polimerlerden olan zein ilavesi etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, montmorillonitin hekzadesiltrimetil amonyum klorür (HTAC) ile modifikasyonun PP – MMT – zein kompozitlerinin mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir.

2. DeneySEL

2.1. Malzemeler

Kompozitlerin hazırlanmasında Petkim Petrokimya Holding A.Ş. tarafından sağlanan MH-418 Polipropilen kullanılmıştır. Hazırlanan PP filmlerde sırasıyla dolgu malzemesi ve biyopolimer olarak kullanılan Na⁺-Montmorillonit (MMT) ve zein Aldrich firmasından temin edilmişlerdir. Montmorillonit'in iyon değişim yöntemiyle modifikasyonunda kullanılan hidroklorik asit (>99%) ve hekzadesiltrimetil amonyum klorür (HTAC) (25%'lik sulu çözelti olarak) sırasıyla Fluka ve Aldrich firmalarından sağlanmıştır.

2.2. Montmorillonit'in Organik Modifikasyonu

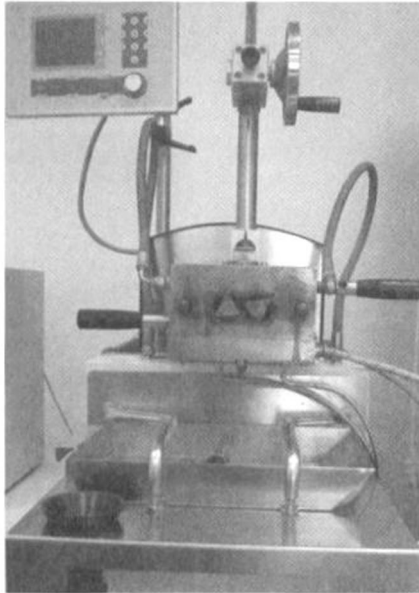
Montmorillonit'in organik modifikasyonu genel olarak alkil amonyum katyonları ile Na⁺-MMT arasındaki iyon değişim tepkimesiyle gerçekleştirilmiştir. Buna göre, öncelikle 20 gr MMT 400 ml deiyonize su içerisinde, 80 °C'de karıştırılarak çözülmüştür. Diğer bir yandan 0.05 mol HTAC ile 4.8 ml HCl üzerlerine 100 ml su ilave edilerek karıştırılmıştır. Elde edilen bu çözelti, daha önce hazırlanmış olan sıcak MMT – su karışımının içine dökülerek, aynı sıcaklıkta

(80 °C) yaklaşık 1 saat karıştırılmıştır. Beyaz MMT çökeleği oluştuğunda filtre edilip, deiyonize su ile iyice yıkanarak klor iyonlarından arındırılması sağlandıktan sonra, vakum altında 75 °C'de 2 gün süreyle kurutularak organofilik MMT elde edilmiştir.

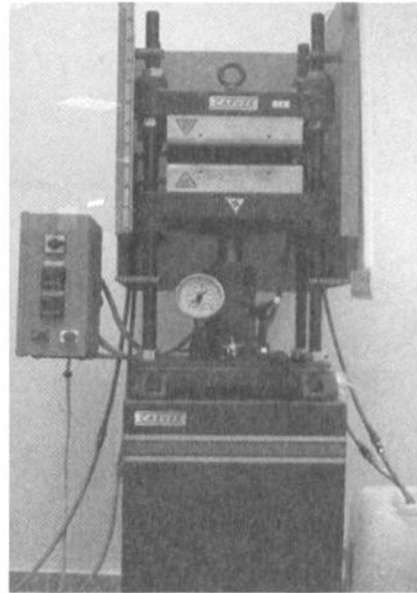
2.3. PP – MMT – Zein Kompozitlerinin Hazırlanışı

PP – MMT – Zein kompozitlerinin hazırlanmasında öncelikle Şekil 1 (a)'da gösterilen Thermo Haake (557 – 8310, Germany) vidalı karıştırıcı kullanılmıştır. İlk basamakta 190°C'de polipropilen ve 0%, 2.5%, 5% ve 10% oranlarında zein kendi içlerinde homojen olarak karışmaları sağlandıktan sonra montmorillonit eriyik halde bulunan PP-zein içerisine 5% ve 10% oranlarında ilave edilerek, 60 rpm dönme hızında 10 dakika karıştırılmaya devam edilmiştir.

Thermo Haake vidalı karıştırıcıda hazırlanan numuneler Şekil 1 (b)'de gösterilen Carver (3859CE, USA) sıcak pres yardımıyla 200°C'de, 10 dakika boyunca 2000 psia basınç uygulanmasının ardından, yine basınç altında soğutma suyu yardımıyla oda sıcaklığına kadar soğutulularak 150 mm×150 mm x1 mm boyutlarında PP kompozit numuneleri hazırlanmıştır.



(a)



(b)

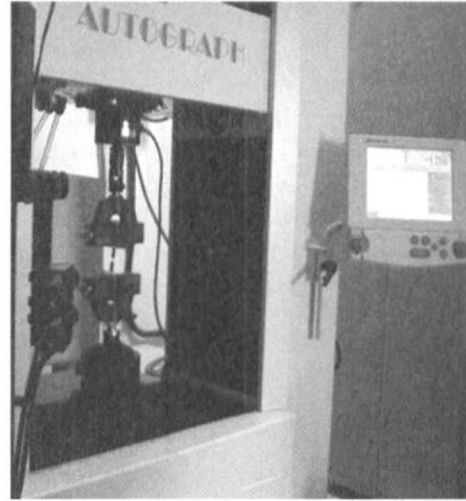
Şekil 1. Thermo Haake Vidalı Karıştırıcı (a) ve Carver Sıcak Pres (b)

2.4. PP-MMT-Zein Kompozitlerinin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

150 mm×150mm×1mm boyutlarında plakalar halinde hazırlanan kompozit filmler mekanik testlerde kullanılmak üzere Şekil 2 (a)'daki Ceast Havalı Kesici vasıtasıyla ASTM D 638 (Tip IV) standardına uygun olarak her plakadan 5'er adet numune hazırlanmıştır. Hazırlanan bu film numunelerinin mekanik testleri Şekil 2 (b)'de görülen Shimadzu Autograph AG-I cihazında 2.5 kN yük hücresiyle 50 mm/dk çekme hızında gerçekleştirilmiştir.



(a)



(b)

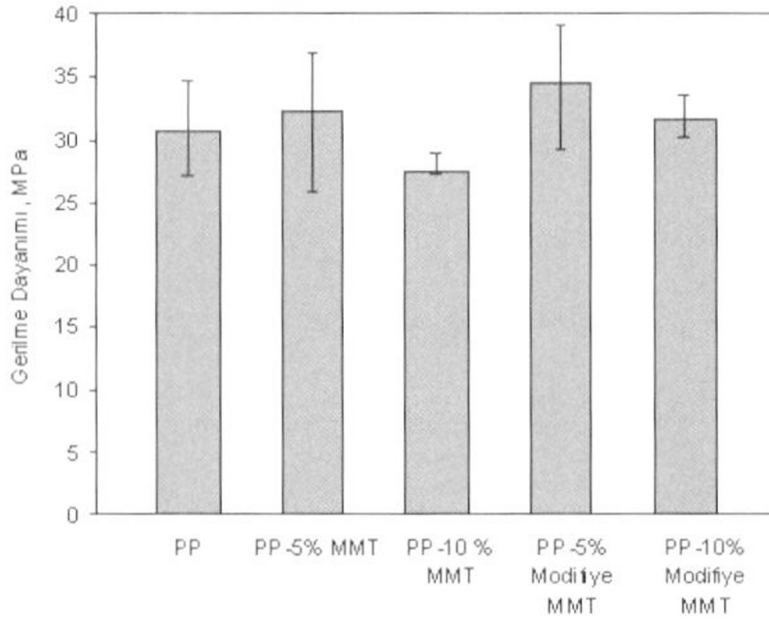
Şekil 2. Ceast Havalı Kesici (a) ve Shimadzu Autograph AG-I Mekanik Test Cihazı (b)

3. Bulgular ve Tartışma

PP – MMT – Zein kompozitlerinin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde başlıca gerilme dayanımları ve kopmada uzama değerlerinin dolgu malzemesi (MMT) ve zein miktarına göre değişimlerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, kullanılan montmorillonit'in modifiye edilmesinin kompozitlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkileri de gözlemlenmiştir.

Şekil 3'de, 5% ve 10% oranlarında montmorillonit ve modifiye montmorillonit kullanılarak elde edilen PP-MMT kompozitlerinin gerilme dayanımı değerlerinin MMT miktarının artmasıyla değişimi verilmiştir. Şekil 3'de görüldüğü üzere, PP filmlere montmorillonit ilavesiyle birlikte gerilme dayanımlarında artış gözlemlenmiştir.

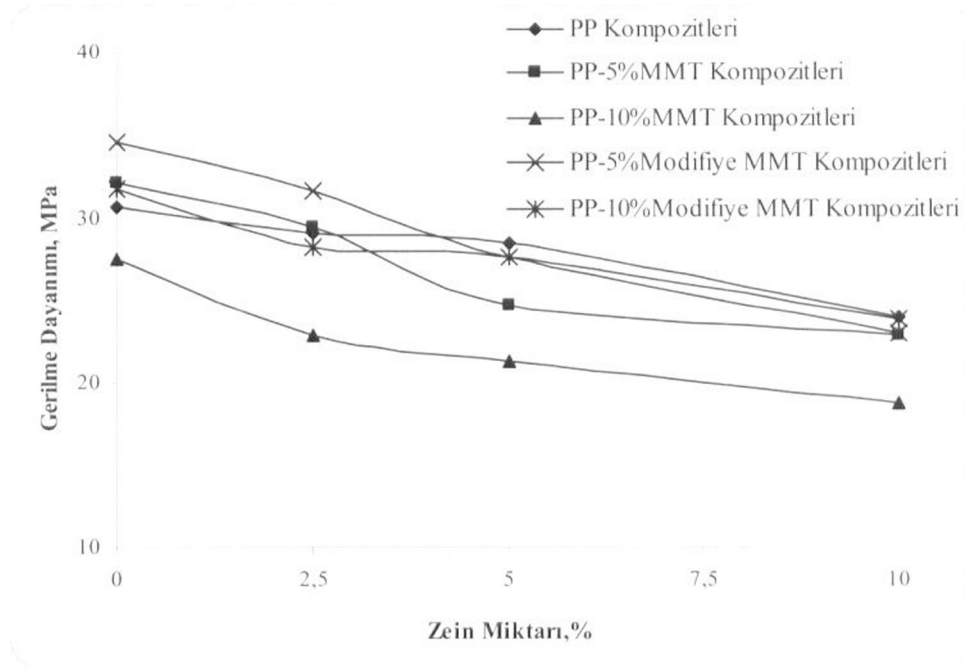
Gerilme dayanımlarında montmorillonitin yapısındaki silikat tabakalarının polimer matrisi içerisinde birleşmesinden ve homojen olarak dağılmasından kaynaklanan bir artış söz konusu olup, bu belirgin bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, polimere eklenen dolgu malzemesinin artması gerilme dayanımlarının azalmasına yol açmıştır. Öte yandan, kompozitlerde iyon değişim yöntemiyle modifiye edilmiş olan MMT'in kullanılmasıyla birlikte gerilme dayanım değerlerindeki artış daha belirgin bir şekilde görülebilmektedir. Burada da düşük montmorillonit oranı (5%) kompozitlerin gerilme dayanım değerlerinde daha üstün özellikler göstermesiyle sonuçlanmaktadır. Montmorillonit miktarının daha da artırılması ters etki yaparak, kompozitlerin mekanik özelliklerinin zayıflamasına yol açmaktadır. Montmorillonit miktarı ve tanecik dağılımlarının PP – MMT kompozitlerin mekanik özelliklerini etkileyen önemli faktörlerden olduğunu göstermektedir. Düşük miktardaki montmorillonit içeriği PP'nin silikat tabakalarına daha iyi yapışmasına olanak sağlayarak, daha güçlü bir PP – MMT kompozit filmi oluşmasına neden olmuştur. Ayrıca, montmorillonit miktarının fazlası faz ayrımlarına ve zayıf tanecik dağılımlarına neden olarak kompozitlerin mekanik özelliklerini olumsuz etkilemektedir.



Şekil 3. PP – MMT kompozitlerinin gerilme dayanımı sonuçları

Şekil 4 PP – MMT kompozit filmlerine kütlece 2.5%, 5% ve 10 % oranlarında zein ilave edilmesiyle elde edilen sonuçları özetlemektedir. PP'ne zein ilave edilmesi ile %2.5 ve 5 zein ilavelerinde gerilme dayanımlarında değişme gözlenmemekle birlikte, %10 zein ilavesinde düşüş gözlenmiştir.

PP – MMT kompozitlerine bir biyobozunur polimer olan zein'in ilavesiyle birlikte kompozitlerin gerilme dayanım değerlerinde azalmalar gözlemlenmiştir. Zein'in polimer matriksi içerisindeki varlığı, PP ile MMT arasında güçlü bir bağlanma veya yapışma olmasını ve ayrıca MMT'in homojen dağılımını engellemiş olabileceği göz önünde bulundurulursa, gerilme dayanımlarındaki bu ani düşüşün gözlemlenmesi beklenmektedir. Zein'de polimer ve MMT silika tabakaları arasında tam olarak dağılamamasından, ve MMT göre sahip olduğu büyük tanecik boyutuyla yer yer topaklanmaların da söz konusu olabileceği açıktır.

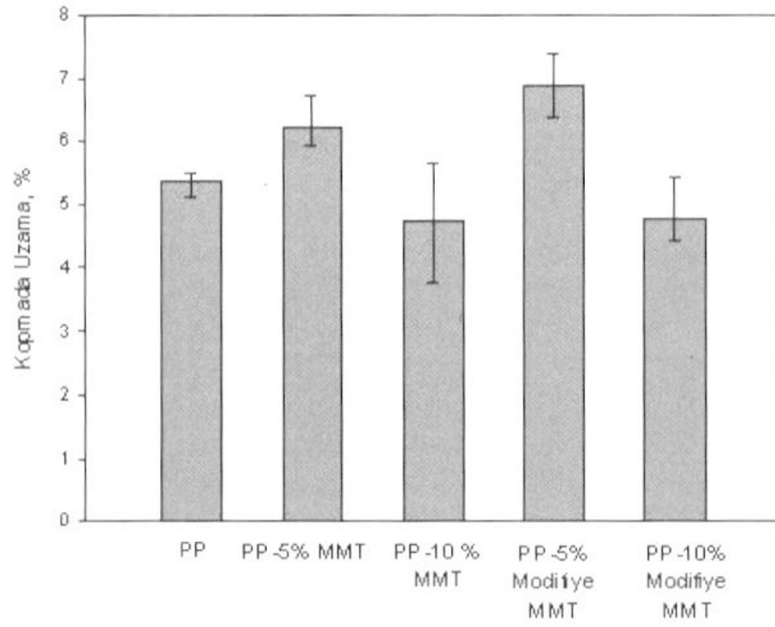


Şekil 4. PP – MMT kompozit filmlerinin gerilme dayanım değerlerine zein ilavesinin etkisi

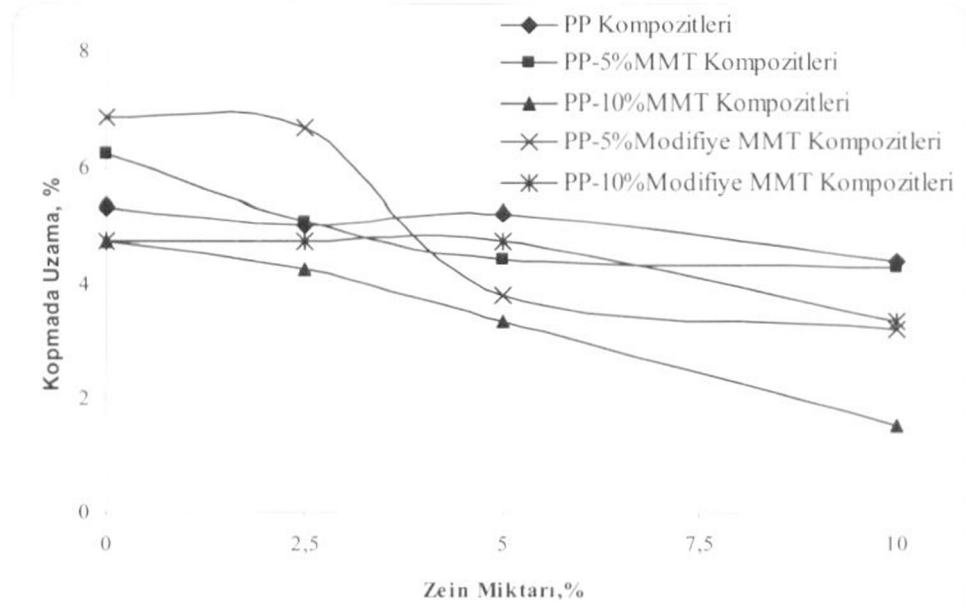
Hazırlanan PP – MMT kompozitlerinin kopmada uzama değerleri Şekil 5'te gösterilmektedir. Genel olarak, kompozitlerin kopmada uzama değerleri gerilme dayanımlarındaki tipik davranışını burada da sergilemiştir. Düşük montmorillonit miktarlarında daha yüksek kopmada uzama değerleri elde edilirken, montmorillonit miktarı arttıkça kopmada uzama değerlerinde ani bir azalma söz konusudur. Montmorillonit'in modifiye edilip kullanılması tıpkı kompozitlerin gerilme dayanımlarında olduğu gibi kopmada uzama değerlerinde de iyi sonuçlar vermektedir. Polipropilene yüksek miktarlarda montmorillonit ilavesi polimer zincirlerinin hareketliliğini kısıtlayarak, kompozitlerin çekilebilirliğinin azalmasına

neden olmaktadır. Bunun bir sonucu olarak, filmlerin kopmada uzama miktarlarında azalma göze çarpmaktadır.

PP – MMT kompozitlerin kopmada uzama değerlerine zein ilavesinin etkisi Şekil 6'da gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere, zein ilavesiyle, PP-MMT kompozitlerin kopmada uzama değerlerinde azalmalar gözlemlenmiştir. Zein'in PP ile MMT'in aralarındaki güçlü etkileşimleri engellediği düşünülürse, kopmada uzama değerlerindeki bu azalmaların olması beklenmektedir



Şekil 5. PP – MMT kompozitlerinin kopmada uzama sonuçları



Şekil 6. PP – MMT kompozit filmlerin kopmada uzama değerlerine zein ilavesinin etkisi

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, yaygın bir biçimde kullanılan ve tüketilen polimerlerden biri olan polipropilen'in (PP) mekanik özelliklerinin geliştirilmesine ve doğadaki atıklarının azaltılmasına yönelik, montmorillonit (MMT) ve zein ile oluşturulacak kompozitlerin incelenmesi amaçlanmıştır. Küçük parça boyutu ve geniş yüzey alanına sahip MMT ile biyobozunur ve yenilenebilir bir malzeme olan zein'in PP'e etkileri çalışmada rapor edilmiştir. Ayrıca, MMT'nin yüzey modifikasyonunun PP-MMT kompozitlerin mekanik özelliklerine olan etkisinin incelenmesinde amaçlanmıştır.

Genel olarak, saf PP'e MMT ilavesi onun mekanik özelliklerini (gerilme dayanımı ve kopmada uzama değerleri) geliştirmiştir. Bu iyileşme düşük MMT oranlarında belirgin bir haldeyken, MMT miktarı arttıkça polimer matrisi içerisindeki dağılımın düzgün olmamasından kaynaklanan bir olumsuz etki yaratılmıştır. Bunun yanında, MMT'nin modifiye edilmesiyle birlikte elde edilen polimerik kompozitler diğer örneklerle göre daha güçlü mekanik özellikler göstermişlerdir. PP – MMT kompozitlerine zein ilavesiyle, kompozitlerin mekanik özellikleri düşüşe geçmiştir. Zein PP'nin MMT ile etkileşimini etkileyerek ve aralarında güçlü bir yapışmasına engel olmasından dolayı zayıf mekanik özelliklerin ortaya çıkmasına neden olmuştur.

Sonuç olarak, katı plastik atıkların azalmasında olumlu etki sağlayacak olan zein'in polimerik kompozitlerde kullanılmasına yönelik yürütülen bu çalışmada, zeinin PP – montmorillonit kompozitlerinin mekanik özelliklerine etkisi olduğu açıkça saptanmış ve PP – montmorillonit kompozitlerinin mekanik özelliklerinden daha düşük değerler gerektiren uygulamalarda kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

5. Literatür

9. Peprnicek T., Duchet J., Kovarova L., Malac J., Gerard J.F., Simonik J., "Poly(vinyl chloride)/clay nanocomposites: X-ray diffraction, thermal and rheological behaviour ", Polymer Degradation and Stability, 91, 8, 2006, 1855 – 1860.
10. Lin J. C., "Compression and wear behavior of composites filled with various nanoparticles", Composites Part B: Engineering, 2006.
11. Bertini F., Canetti M., Audisio G., Costa G. Falqui L., "Characterization and thermal degradation of polypropylene–montmorillonite nanocomposites", Polymer Degradation and Stability, 91, 3, 2006, 600 – 605.
12. Zhou Y., Pervin F., Biswas M. A., Rangari V. K., Jeelani S., "Fabrication and characterization of montmorillonite clay – filled SC – 15 epoxy", Materials Letters 60 (2006) 869 – 873.
13. Meneghetti P., Qutubuddin S., " Synthesis, thermal properties and applications of polymer-claynanocomposites" Thermochimica Acta, 442, 1 – 2, 2006, 74 – 77.
14. Ke Z. Yongping B., "Improve the gas barrier property of PET film with montmorillonite by in situ interlayer polymerization " Short Communication Materials Letters, 59, 27, 2005, 3348 – 3351.
15. Százdi L., Pukánszky B., Vancso G. J., "Quantitative estimation of the reinforcing effect of layered silicates in PP nanocomposites" Polymer, 47, 13, 2006, 4638 – 4648.
16. Osman M. A, Rupp J. E. P., Suter U. W., "Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites ", Polymer, 46, 5, 2005, 1653 – 1660.
17. Weber, J. Claus, "Biobased Food Packaging Materials for the Food Industry- An European Concerted Action", 2000
18. Lawton, W., J., "Zein: A History of Processing and Use", Cereal Chemistry 79, 1 – 18, 2002.

I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ

17-19 Kasım 2006 - İZMİR

POLİ(METİL METAKRİLAT) NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Engin Açıkalın¹, Oya Atıcı²

1 Malzeme Enstitüsü, Tübitak Mam Malzeme Enstitüsü, Tübitak MAM
Gebze Yerleşkesi, 41470 GEBZE
2 İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü,
Maslak 34469 İSTANBUL

Özet

Bu çalışmada öncelikle metil metakrilat homopolimerinin, radikallere ayrıştığında başlatıcı özellik gösteren ve endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılan amonyum persülfat kullanarak emülsiyon edicisiz emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen emülsiyon halindeki polimer çeşitli mekanizmalar kullanılarak toz halinde elde edilmeye çalışılmıştır. İkincil olarak, homopolimer nanokompozitlerinin in – situ ve çözelti dispersiyonu yöntemi ile hazırlanması amaçlanmıştır. Edirne – Lalapaşa bölgesinden alınan kil kompozit hazırlamada kullanılmıştır. Dodesil trimetil amonyum bromür (DTABr) ile modifikasyonu ile kile hidrofobik karakter kazandırılmıştır (OMMT). Her iki yöntemde de öncelikle belirli miktarda kil su içinde dağıtılarak şişmesi sağlanmıştır. In situ metodunda polimerizasyon, organofilik kilin ara tabakaları arasında gerçekleşir. Çözelti dispersiyonu metodunda ise önceden hazırlanan polimer, su içinde şişirilmiş olan kil tabakaları içinde dağıtılır. Polimer ve kompozitlerin spektral, reolojik, morfolojik ve termal analizleri yapıldığında özellikle in situ metodu ile elde edilen nanokompozitlerde çözelti dispersiyonu yöntemi ile hazırlananlara göre polimer ile organokilin etkileşiminin daha yüksek olduğu ve bu sayede özellikle termal, reolojik özelliklerindeki gelişimin daha belirgin olduğu saptanmıştır.

1. Giriş Ve Amaç

Poli(metil metakrilat), poliakrilat ve metakrilat esterleri ailesinin bir üyesi olup optik özellikleri, dış şartlara dayanımı, sağlamlığı ve mükemmel boyutsal stabilitesi gibi aranan özelliklere sahiptir [1]. Katılma polimerizasyonu ile ve kullanılan başlatıcının tipine göre iyonik ya da radikal polimerizasyon ile elde edilir. Endüstriyel olarak poli(metil metakrilat), kütle, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu tekniklerini kullanarak serbest radikal polimerizasyon

sistemi kullanılarak elde edilir [2]. Bu metodlardan her biri serbest radikal polimerizasyonu ile etkin halde kullanılır. Poli(metil metakrilat) ve kopolimerlerinden meydana gelen polimerler plastik uygulamalarında, poli(metil metakrilat) emülsiyonları ise termoplastikler, yapıştırıcılar için darbe dayanımını artırıcı ve bunun yanında boya, kağıt uygulamaları, yüzey cilası, yapıştırıcılar gibi uygulamalar için bağlayıcı olarak kullanılır.

Polimerizasyon reaksiyonlarında emülsiyeye edici yüzey aktif maddeler kullanımı, emülsiyon polimerlerinde cihaz kalibrasyonu ve gözenek boyutu belirleme gibi bazı uygulamalarda dezavantajlara neden olur. Emülsiyeye edicisiz emülsiyon polimerizasyonu böyle durumlarda bu dezavantajı ortadan kaldırmaktadır. Persulfatlar genellikle potasyum, sodyum, amonyum persulfat formlarında kullanılan ısı etkisi ile serbest radikal oluşturabilen, suda çözünebilen ve polimer emülsiyonları sentezlemek için en sık kullanılan başlatıcılardır [3]. Genellikle 50 – 90 oC sıcaklık aralığında kullanılırlar ve birçok suda çözünmeyen monomerlerde çözünmezler. Persulfat iyonları ısı etkisi ile parçalanarak sülfat iyon radikalleri oluştururlar ve arayüzey boyunca difüzlenererek sulu fazda veya polimer fazında polimerizasyonu başlatırlar.

Montmorillonit (MMT), merkezi alümina oktahedral tabaka ile iki adet tetrahedral tabakadan oluşmuş hidrate alümina-silika kilidir [4]. Arayüzlerde bulunan Na⁺ ve Ca²⁺ iyonları, alkilamonyum iyonları gibi organik katyonlarla iyon değişimi reaksiyonları ile hidrofilik silika tabakaları lipofilik hale gelirler ve bu sayede kilin organik polimer fazında dağılması gerçekleşir.

Polimer kompozitleri taşımacılık, inşaat, elektronik ve tüketim ürünleri gibi uygulamalarda sıklıkla kullanılır. Parçacık takviyeli polimer kompozitleri dağılan fazın boyut ve mikroyapısından şiddetli olarak etkilenirler. Son zamanlarda polimer – kil kompozitlerin gelişimine sürekli artan bir ilgi vardır. Nanokompozitler nano – ölçekte matris içinde dağılmış yeni bir malzeme sınıfını oluşturmaktadır. Polimer – kil kompozitleri in-situ polimerizasyon ve melting veya çözelti dispersiyonu olmak üzere iki yöntemle hazırlanırlar. Kil öncelikle silikat tabakalarının arasını açmak amacıyla katyonik yüzey aktif madde ile modifiye edilir. Bundan farklı olarak diğer yöntemde önceden hazırlanan polimer arası açılan silikat tabakaları içinde dağıtılır.

Bu çalışmada, suda çözünebilen amonyum persülfat başlatıcı olarak kullanılarak suda çözünmeyen poli(metil metakrilat) nanokompozitleri (PMMA/OMMT) in situ ve çözelti dispersiyonu (blending) metodları ile elde edilmiştir. Tüm kompozitler Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskopu (SEM), X – ray difraksiyon analizleri ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) metodları ile karakterize edilmişlerdir.

2. Deneysel Kısım

2.1. Kullanılan Malzemeler

Metil metakrilat (MMA, ticari), amonyum persulfat (APS, ticari), Cu(II)-EDDA kompleksi (Henkel, Düsseldorf, Germany), organofilik kil (OMMT,

modifiye montmorillonittir. Montmorillonit Edirne Lalapaşa bölgesinden temin edilmiş ve %2 DTABr [$C_{12}H_{25}(CH_3)_3N+Br^-$] (Fluka Chemical Co.) ile modifiye edilip saflaştırılmıştır [5]). etanol (teknik), hidrokinon (Merk).

2.2. Karakterizasyon

FT-IR spektrometre (Perkin Elmer- Numuneler ATR ile veya ağırlıkça %1 KBr tablet halinde hazırlanmış ve spektral analizi yapılmıştır), ¹H NMR (Bruker-250MHz AC-300, CD₃Cl çözücü olarak kullanılmıştır), DSC (Perkin Elmer DSC6-tarama oranı 10 °C/dak), reoloji (Brookfield DVIII low shear reometre), XRD (Philips PW1140 model X-Ray difraktometre), SEM (Hitachi S-570 20kV-numuneler altın ile kaplanmıştır), GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi polimerlerin molekül ağırlıklarını belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Tüm polimer numuneleri tetrahidrofur içinde çözülerek analiz edilir. GPC, Waters 510 serisi likit kromatografi pompası (1 mL/min) ile birlikte kolonlar ve Waters 510 serisi diferansiyel refraktometreden oluşmaktadır.

Poli(metil metakrilat) homopolimer sentezi

Metil metakrilat (MMA) polimerleri 500ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonunda, 1100rpm karıştırma hızında manyetik karıştırıcı ile ve azot atmosferinde sentezlenmiştir. Balondaki 120ml destile su yağ banyosunda 50 °C'ye ısıtıldıktan sonra, 15 gr (1,06 mol/l) MMA monomeri ilave edilmiş ve 15 dakika karıştırılarak monomerin emülsiyeye olması sağlanmıştır. Sıcaklık 80 °C'ye geldiğinde %1'lik 5 gr-(2,3 mmol/l) APS çözeltisi ilave edilerek polimerizasyon başlatılmıştır. 6 saat reaksiyon süresi sonunda elde edilen polimer emülsiyonu 24 saat oda sıcaklığında dinlendirilmiş, ardından etanol ile çöktürülüp filtre edilmiş, vakum etüvünde sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur.

2.3. In-situ metodu ile PMMA nanokompozit sentezi

Organokil (OMMT) gece boyunca 120 ml suda, 1100 rpm karıştırma hızında dispers edilmiştir. Ardından MMA monomeri her biri ağırlıkça %1, 3 ve 5 oranında OMMT/MMA olacak ilave edilerek 36 saat boyunca oda sıcaklığında dispers edilmiştir. Daha sonra APS ilave edilerek homopolimer sentezindeki gibi aynı reaksiyon basamakları aynen uygulanmış, polimer kompozit emülsiyonu çöktürüp filtre edilmiş, vakum etüvünde sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur.

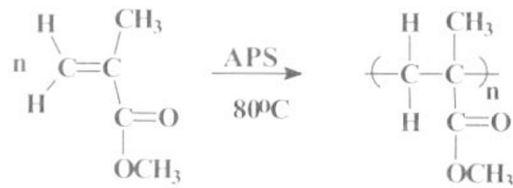
2.4. Çözelti dispersiyonu (blending) metodu ile PMMA nanokompozit sentezi

Organokil (OMMT) gece boyunca 120 ml suda, 1100 rpm karıştırma hızında dispers edilmiş, ardından önceden sentezlenmiş olan PMMA polimeri reaksiyon kabına her biri ağırlıkça %1, 3 ve 5 oranında OMMT/PMMA olacak ilave edilerek, 24 saat boyunca 80 °C sıcaklıkta polimer ile organokil dispers edilmiştir. Elde edilen karışım filtre edilmiş, vakum etüvünde sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur.

3. Sonuçlar Ve Tartışma

Metil metakrilat homopolimeri sentezi ve karakterizasyonu

Çalışmada öncelikle metil metakrilat homopolimerinin, endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılan amonyum persülfat kullanarak emülsiyede emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilmesi amaçlanmıştır. Polimerizasyon reaksiyonunda su, yalnızca emülsiyon parçacıklarının dağıldığı ortam olmayıp bunun yanında başlatıcı (veya kullanılıyorsa aktivatör) için çözücü, monomer parçacıkların dağılım ortamı ve büyüyen polimer zincirlerinin misel içinde veya monomer-polimer parçacıkları için rezervuar görevi yapar [3]. Buna ek olarak en önemlisi mükemmel bir ısı transferi ortamıdır.



Metil metakrilatın homopolimerlerinin eldesinde deneylerin hepsinde emülsiyede edici ortam olarak deionize su, başlatıcı olarak amonyum persulfat kullanılmış, deneylerin hepsi 80 °C sıcaklıkta, 1100 rpm manyetik karıştırma altında ve 6 saat sürede gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen emülsiyon halindeki polimer çeşitli mekanizmalar kullanılarak toz halinde elde edilmeye çalışılmıştır (Tablo 1). Reaksiyon sonunda emülsiyona aşırı etil alkol ilavesi ile çöktürülmeye çalışılmıştır. Deney sonunda polimer emülsiyonu kararlı olup ancak santrifüj ile çökebilmiştir. Aşırı NaCl ilavesi ile de hızlı bir şekilde çöktüğü gözlenmiştir (Deney kodu PMMA1).

Tablo 1. 120 ml suda emülsiyede edilmiş her biri 15 gr (1.06 mol/l) MMA monomerlerinin 5 gr (2.3 mmol/l) APS başlatıcı ile ve 80 oC reaksiyon sıcaklığında polimerizasyonun koşulları ve neticeleri

Deney kodu	MC400 (gr)	PEG1500 (gr)	Cu(II)/ EDDA kompleksi	Kalınlaştırıcı PMMA (gr)	Reaksiyon Süresi (saat)	Sonlandırıcı hidrokinon 20 ppm	Verim %
PMMA1	-	-	-	-	6	-	61
PMMA1-1*	-	-	-	-	6	+	80
PMMA2**	-	-	+	+	3	-	99
PMMA3***	-	-	-	+	6	-	83

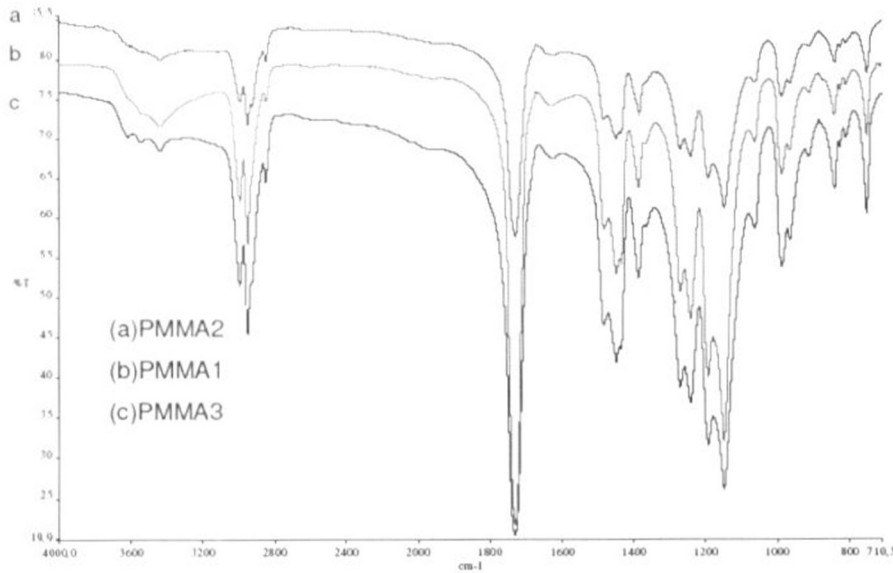
* Reaksiyon tamamlandıktan sonra 20 ppm hidrokinon ilave edilmiştir.

** Bakır sülfat 0.0225gr (1mmol/l), EDDA 0.061gr (1,5mmol/l) ilave edilmiştir. Ayrıca reaksiyon sonunda 0.75 gr PMMA kalınlaştırıcı ilave edilmiştir.

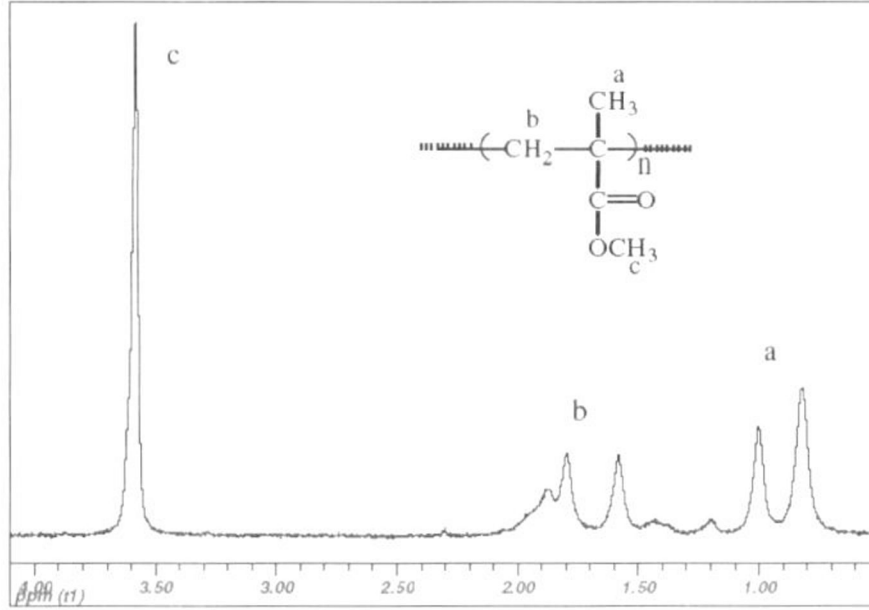
*** Reaksiyon sırasında 1.5 gr PMMA kalınlaştırıcı ilave edilmiştir.

Çöktürme için geciktirici ve inhibitörlerden de faydalanılmıştır. Geciktiriciler yüksek saflıktaki monomerlerin polimerizasyon derecesini düşürdüğü [6] ve inhibitörler ise belli bir zaman diliminde polimerizasyonu engellediği bilinen bir gerçektir. Geciktirici ve inhibitörler başlatıcı radikalleri veya sonlanmaya uğramak üzere büyüyen polimer zincirleri ile birleşirler. Bu nedenle polimerizasyon derecesinin düşürülüp yüksek dönüşüm oranı vermek üzere ve ortamda serbest kalan MMA monomeri varsa hidrokinon ilave edilerek daha kolay çökeceği düşünülmüştür (Deney kodu PMMA1-1). Gerçekten kolay çökme sağlanmış ve verimde yükselme görülmüştür. Cu(II)-EDTA sisteminin emülsiyon edicisiz emülsiyon polimerizasyonunda etkisi bilinmektedir [7]. Cu(II)-EDTA kompleksinin emülsiyon halindeki polimeri çöktürmeye yardımcı olup olmadığı da incelenmiş (Deney kodu PMMA2) ve yardımcı olduğu belirlenmiştir. Son olarak daha önceden hazırlanan polimerin kalınlaştırıcı olarak reaksiyon sırasında veya sonunda kullanımının etkisinin olup olmadığı da incelenmiştir (Deney kodu PMMA3). Tablo 1'den görüldüğü gibi hidrokinon ilavesinin %61 olan verimi %80'e çıkardığı görülmektedir. Cu(II)-EDTA ilavesi kompleks oluşturarak iyi bir etki sağlamış ve verimi %99'a çıkarmıştır. Üçüncü deneydeki kalınlaştırıcı ilavesi de verimi bir miktar artırmıştır.

FTIR spektrumunda absorpsiyon bantlarının yorumlanması sonucunda PMMA polimerinin 1732 cm⁻¹'de (C=O) simetrik gerilme, 2997, 2952 ve 2850 cm⁻¹ C-H gerilmeleri, 1272, 1243 ve 1194 cm⁻¹ ler de C-C-O ve C-O-C gerilmeleri gibi karakteristik absorpsiyon bantlarına sahip olduğu görülmektedir [8] (Şekil 1).



Şekil 1. Polimerlerin FTIR spektrumları.



Şekil 2. Polimerlerin HNMR spektrumları.

Çöktürmenin katkısız olması nedeniyle PMMA1, in situ metodu ile kompozit eldesinde, molekül ağırlığı yüksek polidispersite indeksi diğerlerine göre daha düşük (2,870) olan PMMA1-1 çözelti dispersiyonu yöntemiyle kompozit yapımında kullanılmıştır.

Tablo 2. Metilmetakrilat homopolimerlerin polidispersite indeksleri.

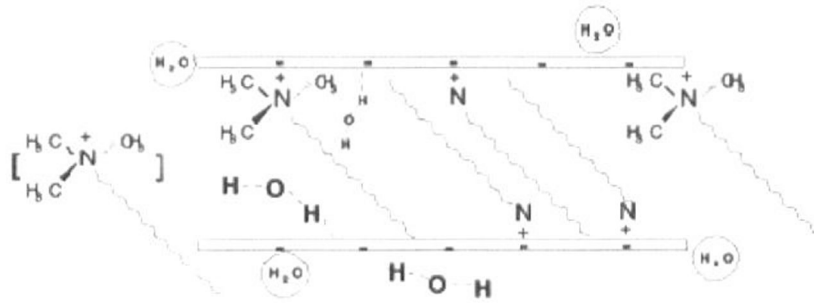
Deney kodu	Mw	Mn	PDI
PMMA1	748997	251003	2.984
PMMA1-1	1413726	492513	2.870
PMMA3	767394	234806	3.268

Poli(metil metakrilat) nanokompozitlerinin eldesi ve karakterizasyonu

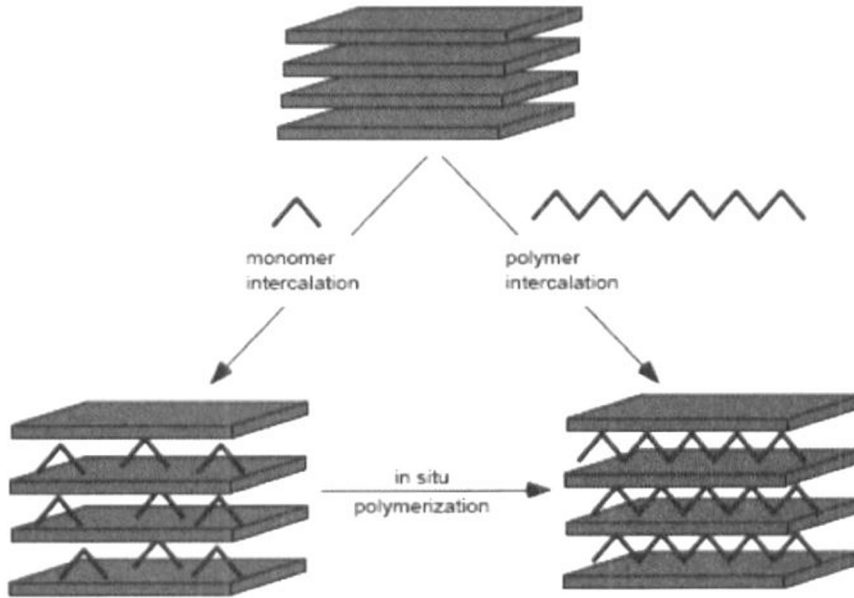
Organokil, montmorilonit (MMT) kilinin sodyum katyonları ile katyon değiştirme ajanı olarak kullanılan dodesiltrimetilamonyum bromür (DTABr) arasındaki katyon değişim reaksiyonu ile hazırlanmıştır (Şekil 3). DTABr'nin ağırlıkça %2'lik çözeltisi kullanılarak modifiye edilen MMT saflaştırılmış ve kurutulmuştur [5]. Polimer – kil kompozitlerinin in situ veya direkt dispersiyon ile sentezi prosesinde sıcaklığın önemi çok büyüktür [9]. Eğer kompozit sentezi proses sıcaklığı kili modifiye eden organik bileşimin bozunma derecesinin üzerinde ise birtakım bozunmalar meydana gelmektedir.

PMMA – OMMT kompozitleri in situ ve çözelti dispersiyonu (blending) olmak üzere iki metodla da hazırlanmıştır (Şekil 4).

Nanokompozitlerin in situ ve çözelti dispersiyonu ile elde edilmesinde su içerisinde şişirilen organokil ile başlangıçta 1'er saat kısa dispersiyonları yapılmıştır. Bu yöntem başarısız olunca dispersiyon süresi olarak in situ metodu için 36 saat, çözelti dispersiyonu yöntemi için de 24 saatlik periyotlar olarak belirlenmiştir.



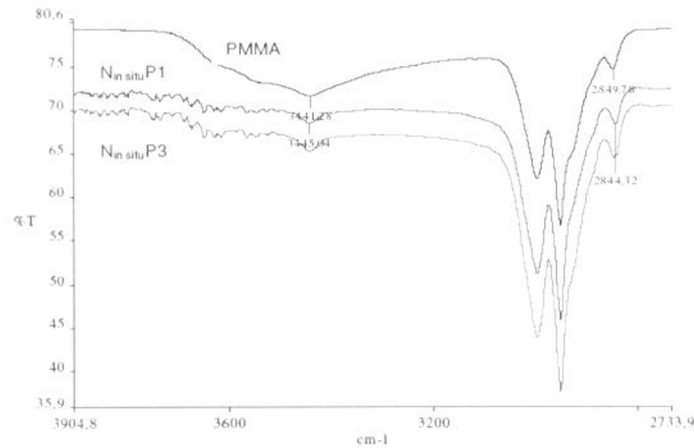
Şekil 3. Organik katyon değiştirici ajanlar ile modifiye edilmiş MMT genel yapısı.



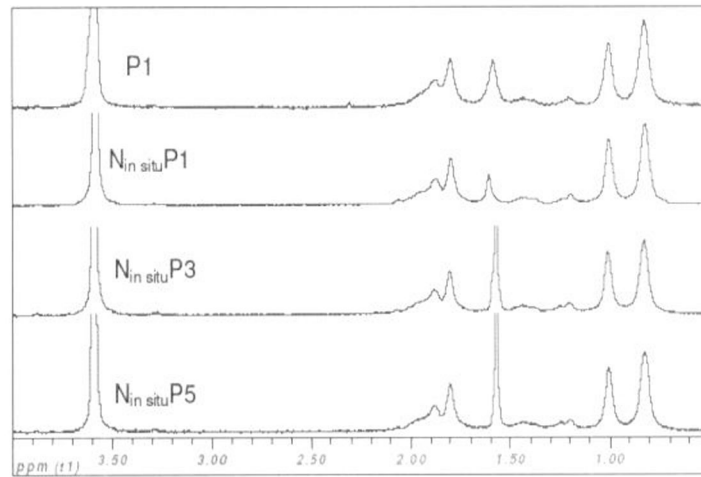
Şekil 4. PMMA – OMMT kompozit sentezi şematik gösterimi [3].

In-situ metodu ile PMMA/OMMT nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu

Ağırlıkça değişik oranlardaki OMMT (%1, 3 ve 5) gece boyunca dispers edildikten sonra MMA monomeri ilave edilerek 36 saat boyunca azot atmosferinde 1100 rpm de dispers edilmiş ardından her bir numuneye homopolimer eldesinde kullanılan polimerizasyon süreci uygulanmıştır. Bu kısımda dikkat edilecek nokta MMA monomerin daha önceden suda dispers edilmiş OMMT üzerine yavaş ilave edilmesi ve karıştırma hızının optimum olmasıdır. Çünkü MMA monomerin aşırı polar yapısından dolayı kil parçacıkları monomerin etrafını sarmakta ve kümeleşme meydana gelmektedir.



Şekil 5. In situ metodu ile hazırlanmış PMMA/OMMT nanokompozitlerinin FT-IR spektrumları karşılaştırılması.



Şekil 6. In situ metodu ile hazırlanmış PMMA/OMMT nanokompozitlerinin ¹H NMR spektrumları karşılaştırılması.

FTIR spektrumu incelemesi sonucunda in situ metodu ile elde edilen PMMA nanokompozitlerin spektrumlarının poli(metil metakrilat) ile oldukça benzer olduğu görülmüştür (Şekil 5). Ancak O-H gerilmelerinin 3441 cm⁻¹'den 3445 cm⁻¹'e kaydığı ve genişlediği, 2850 cm⁻¹'de çıkan metilen C-H gerilmelerinin piki 2844 cm⁻¹'e, 1386 cm⁻¹'de çıkan -CH₃ eğilme piki 1388 cm⁻¹'e ve diğer C-C-O, C-O-C gerilme bantları -1 cm⁻¹ kaydığı görülmüştür. 600-400 cm⁻¹ arasında Si-O bending pikleri organokil yüzdesinin artması ile değişiklik göstermiştir.

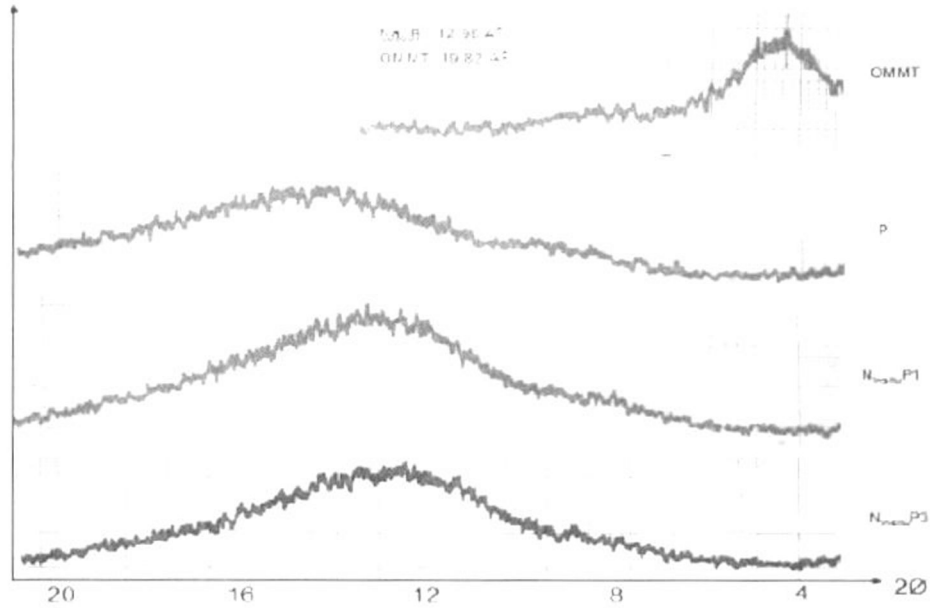
¹H NMR spektrumları incelendiğinde Şekil 6'da görüldüğü gibi MMA'nın metil gruplarının çeşitli stereokimyasal özelliklere sahip olduğu görülmektedir. 0,82 ppm'deki bant sindiotaktik, 1,003 ppm'deki bant ataktik, 1,2 ppm'deki bant isotaktik yapıları temsil eder [10]. In situ metodu ile elde edilen PMMA-OMMT nanokompozitlerinde organokil yüzdesi arttıkça 1,6 ppm'deki piklerin değişimi taktisitenin de değiştiğini göstermektedir.

Organokilin XRD spektrumu incelendiğinde tabaka aralığı 12,98 Å olan Edirne-Lalapaşa montmorillonit kili, saflaştırıldıktan ve DTABr ile modifiye edildikten (OMMT) sonra yaklaşık 7 Å daha açılarak tabaka aralığı 19,82 Å olduğu görülmüştür (Şekil 7). PMMA/OMMT kompozitinin in situ metodu ile yapılan kompozitlerinin XRD verileri incelenmiştir. In situ ve solution dispersiyon yöntemlerinin her ikisi ile yapılan kompozitlerde PMMA/OMMT kompozitlerinin piklerinin bulunduğu bölgede OMMT pikine (2θ=4,42) rastlanmadığından dolayı metil metakrilat homopolimerinin OMMT tabakaları arasına girerek, tabakaları tamamen dağıtmış olduğu sonucuna varılmıştır. Kompozitlerde görünmesi beklenen piklerin 2θ değerinin altında kalması nedeniyle her iki metodla da elde edilen kompozit, nanokompozit olarak değerlendirilmiştir.

Tablo 2. In situ metodu ile elde edilen nanokompozitlerin verimleri.

*monomere göre ağırlıkça.

Deney kodu	OMMT (%)*	Verim (%)
NinsituP1	1	53
NinsituP3	3	66
NinsituP5	5	76

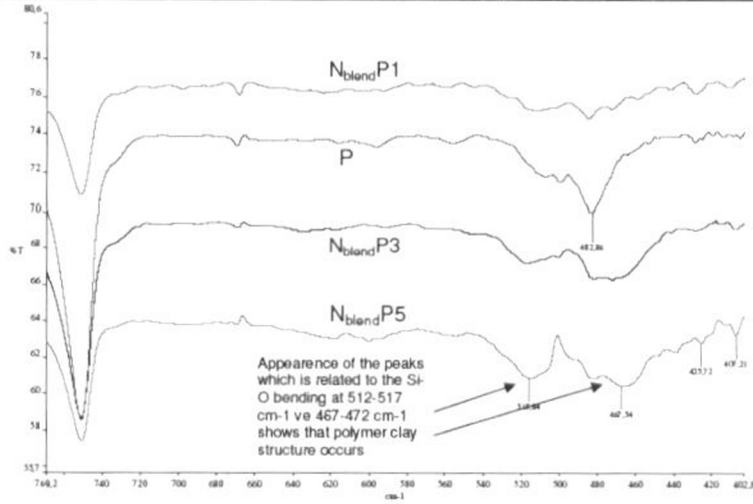


Şekil 7. In situ metoduyla hazırlanan PMMA/OMMT nanokompozitlerinin XRD spektrumu.

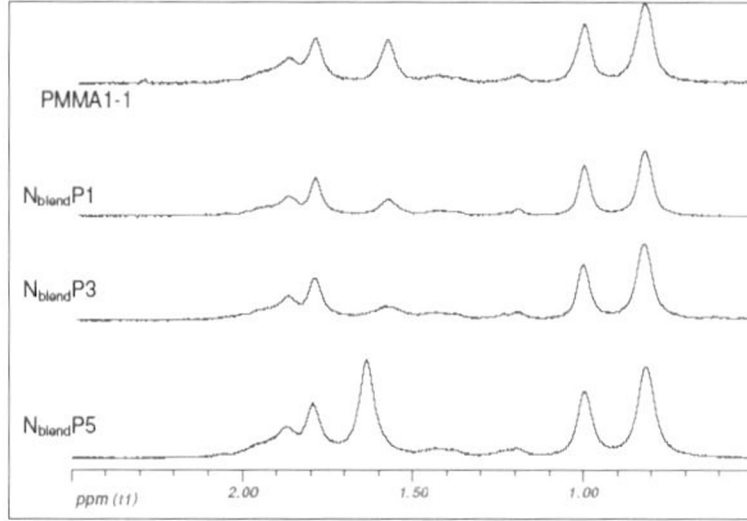
Tablo 2’den de görüldüğü gibi kil yüzdesi arttıkça elde edilen nanokompozitlerin verimleri de artmaktadır. Bu sonuç kil ile polimerin etkileşiminin arttığını göstermektedir.

Çözelti dispersiyonu (blending) metodu ile PMMA/OMMT nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu Organokilin su içerisindeki dispersiyonunun etkinliği elde edilen polimer-kil kompozitinde polimer ile organokilin etkileşimini belirlediğinden dolayı çok önemlidir [11]. Ağırlıkça değişik oranlardaki OMMT (%1, 3 ve 5) gece boyunca suda dispers edildikten sonra daha önceden sentezlenen PMMA polimeri ilave edilmiştir. 24 saatlik periyotlarda ilki oda sıcaklığında ikincisi ise 80 °C de yapılan dispersiyon sonucunda %100 verimle elde edilen kompozitler yıkanıp filtre edildikten sonra, vakumda kurutulmuştur (NblendP1, NblendP3, NblendP5).

Çözelti dispersiyonu ile elde edilen nanokompozitlerin FT-IR spektrumu incelendiğinde kompozit içerisindeki kil miktarı arttıkça 467 – 472 ve 512 – 517 cm⁻¹ ‘deki piklerinde karakteristik Si-O bükülme pikleri mevcuttur. Bununla beraber PMMA polimerinin 482 cm⁻¹’deki piki genişlemiş ve kısalmıştır (Şekil 8).

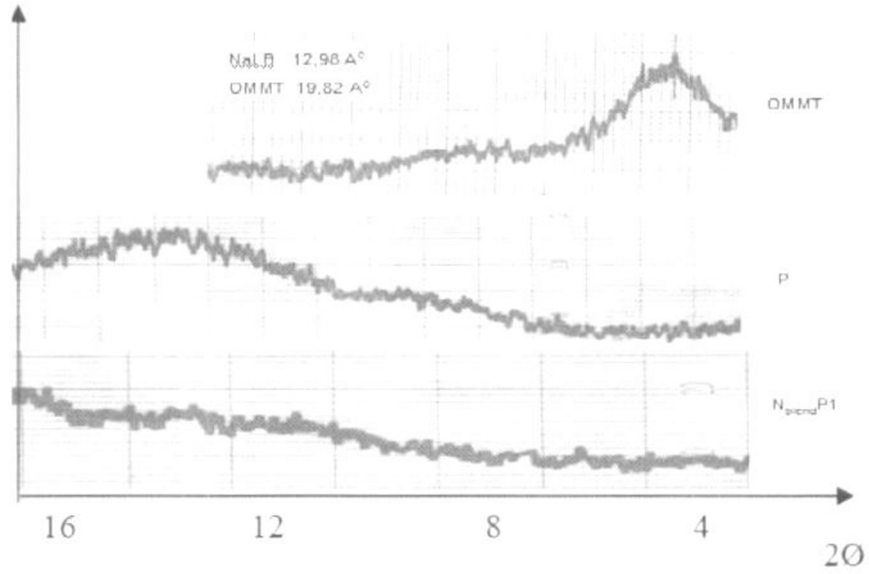


Şekil 8. Çözelti dispersiyonu ile hazırlanmış PMMA/OMMT nanokompozitlerinin FT-IR spektrumları.



Şekil 9. Çözelti dispersiyonu ile hazırlanmış PMMA/OMMT nanokompozitlerinin 1HNMR spektrumları.

Çözelti dispersiyonu metodu ile hazırlanan kompozitlerin 1HNMR spektrumları incelendiğinde kompozitlerin organokil miktarları arttıkça 0,8δppm, 1δppm ve 1,6δppm bantlarındaki keskin değişimler stereokimyasal değişimleri göstermektedir (Şekil 9).



Şekil 10. Çözelti dispersiyonu (blending) metoduyla hazırlanan PMMA/OMMT nanokompozitlerinin XRD spektrumu.

Tablo 3. Çözelti dispersiyonu metodu ile elde edilen nanokompozitlerin verimleri.

Deney kodu	OMMT (%)	Polimer tipi
NblendP1	1	(P)PMMA 1-1
NblendP3	3	(P)PMMA 1-1
NblendP5	5	(P)PMMA 1-1

Şekil 10'daki XRD garfiklerinde görüldüğü gibi çözelti dispersiyonu metodu ile elde edilen OMMT-PMMA nanokompozitlerde in situ metodu ile elde edilenlerdekine benzer olarak organokilin pikinin olduğu bölgede ($2\theta=4,42$) pik gözlenmemektedir. Bu nedenle exfoliated yapı olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen polimer ve kompozitlerin reolojik, morfolojik ve termal özelliklerine göre karşılaştırılması

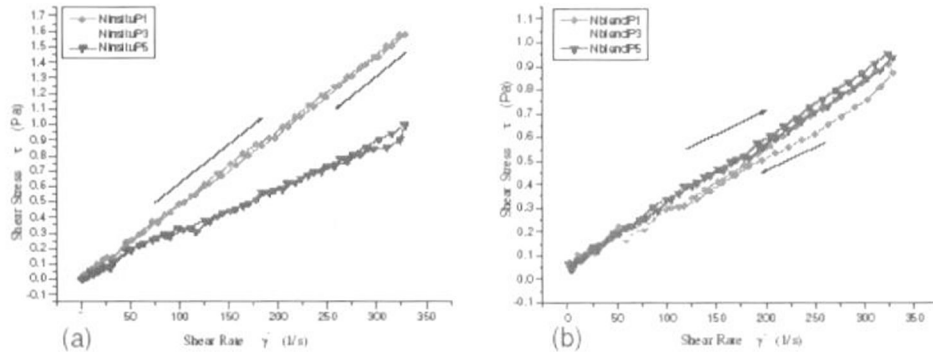
Reolojik özellikler

Reoloji ölçümleri Brookfield DV-III reometre ile yapılmıştır. Kompozitlerin metil etil keton çözücüsü kullanılarak ağırlıkça %2 lik çözeltileri hazırlanmıştır. Her iki metodla da elde edilen nanokompozitler reolojik olarak incelendiğinde kil miktarı arttıkça organokil ile polimerin etkileşimi sonucu reolojik parametrelerin değiştiği gözlenmiştir (Tablo 4).

Tablo 4. PMMA/OMMT kompozitlerinin reolojik özellikleri.

Numune	Görünür viskozite η_a (mPa.s) ($\gamma=99$ s ⁻¹)	Plastik viskozite η_{pl} (mPa.s)	Akma gerilme değeri τ_B (mPa)	Histerisiz alanı (HA) (mPa/s)
NinsituP1	4.8790	4.76	18.17	6.9794
NinsituP3	1.3197	1.41	-20.00	7.3897
NinsituP5	3.3193	2.66	43.08	-3.2323
NblendP1	2.9594	2.89	-24.80	9.7493
NblendP3	3.2393	3.21	7.99	12.4642
NblendP5	3.4393	2.83	32.05	6.3889

Akma gerilme değerindeki artma ve grafikteki doğrusallık Bingham Plastik yapısına doğru geçişi gösterir. Ayrıca organokil miktarı arttıkça görünür viskozitede de artma gözlenmiştir (Tablo 4. ve Şekil 11).

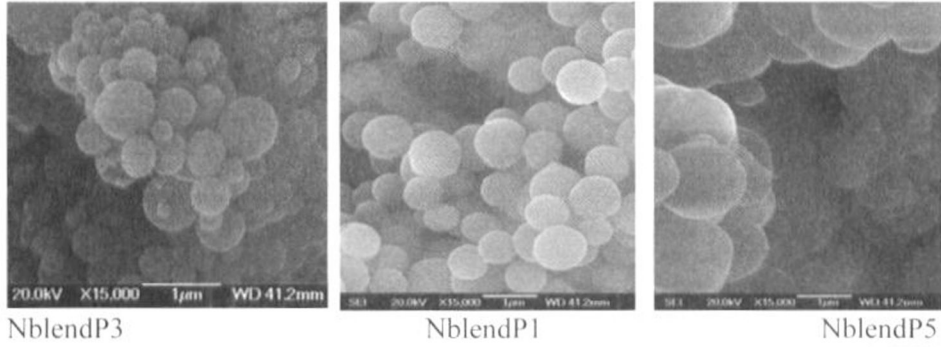


Şekil 11. Her iki metodla elde edilen PMMA/OMMT nanokompozitlerinin reolojik eğrileri.

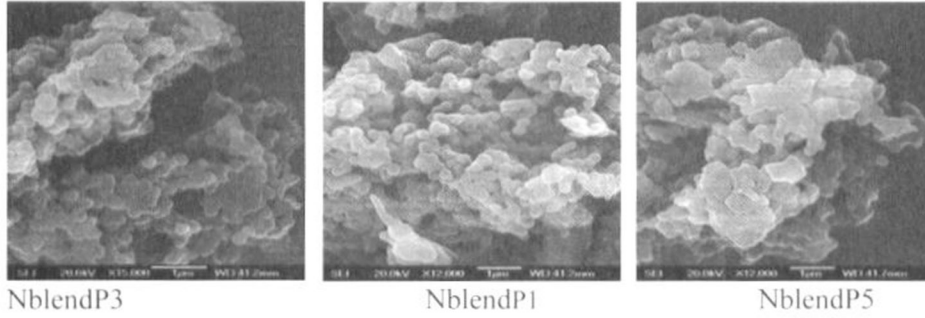
Kompozitlerde organokil içeriğinin artması ile görünür viskozite ve akma gerilme değerlerindeki artış organokil ile polimerin etkileşiminin arttığını göstermektedir.

Morfolojik özellikler

In situ ve çözelti dispersiyonu ile elde edilen PMMA/OMMT kompozitlerinin morfolojik analizler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Şekil 12'de görüldüğü gibi tabakalar arası mesafeler in situ metoduyla yapılan kompozitlerde diğer metodla yapılabildiği kadar fazla açılmış olduğu ve polimer taneciklerinin tabakalar arasına iyi bir şekilde dağıldığı görülmektedir.



Şekil 12. In situ merodu ile elde edilen PMMA/OMMT nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.



Şekil 13. Çözelti dispersiyonu metodu ile elde edilen PMMA/OMMT nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.

Çözelti dispersiyonu metodu ile elde edilen PMMA/OMMT kompozitlerinde ise tabakaların polimer ile tamamen çevrelendiği ve kümeler olduğunu düşündürmektedir.

Termal özellikler

PMMA polimer ve kompozitlerinin Tg değerleri stereokimyasal özelliklerine bağlıdır ve Tg değerlerinin değişimi polimerin sindiotaktik, ataktik, isotaktik yapılarına göre 120 – 380C° dir[12].

Tablo 5. PMMA ve PMMA/OMMT kompozitlerin Tg değerleri

Numune	Tg(oC)
PMMA(P)	121,3
NinsituP1	126,6 ve 165,1
NinsituP3	 ve 172,2
NinsituP5	140,3 ve 187,7

Tablo 5’de görüldüğü gibi kompozitlerdeki kil miktarı arttıkça Tg değerlerinin de artması kil ile etkileşimin arttığını göstermektedir.

4. Sonuç

- MMA homopolimeri, başlatıcı olarak amonyum persulfat kullanılarak emülsiyecici kullanmadan su çözünürlü ortamda elde edilmiştir.
- DTABr ile modifiye edilip hidrofobik karakter kazandırılan OMMT su içerisinde dispers edilmiş ve poli(metil metakrilat) nanokompozitleri polimerle direkt olarak dispers edilerek çözelti dispersiyonu (blending) metodu ve monomer/organokilin ön dispersiyonu sonrasında da emülsiyecicisiz in situ emülsiyon polimerizasyonu metoduyla elde edilmiştir.
- FTIR ve ¹HNMR sinyallerindeki değişimler polimer ile kil arasındaki etkileşimi göstermektedir.
- Her iki metoduyla da yapılan kompozitler içerisindeki kil miktarı arttıkça reolojik özelliklerdeki değişim polimer ile kilin etkileşimi göstermektedir.
- Blending metoduyla hazırlanan nanokompozitler hazırlanışları bakımından daha kolaydır ve %100 verimle elde edilmektedir. Bununla beraber in situ metoduyla hazırlanan nanokompozitler daha iyi termal özelliklere sahiptir.
- Morfolojik ölçümler kil tabakalarının modifiye edilip polimer ile etkileşimi ile aralarının açıldığını ispatlamaktadır. Özellikle in situ metoduyla elde edilen nanokompozitlerde polimerin kil tabakaları arasında daha iyi görülmektedir.

Sonuçta in situ metoduyla hazırlanan nanokompozitlerin çözelti dispersiyonu (blending) ile elde edilenlere göre polimer ile organokilin etkileşiminin daha iyi olması nedeniyle daha gelişmiş özellikleri olduğu görülmüştür.

5. Bilgilendirme

Bu araştırma projesi İstanbul Teknik Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

6. Kaynaklar

- [1] Yeh, M. J. and Liou, S. J., 2004. Comparative Studies of the Properties of Poly (methyl methacrylate) – Clay Nanocomposite Materials Prepared by In Situ Emulsion Polymerization and Solution Dispersion, *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 1936 – 1946.
- [2] Luskin, L. S. and Myers, R. J., 1964. Acrylic Ester Polymers; *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1st edition Volume 1, pp 246 – 328; John Wiley & Sons.
- [3] Erbil, Y., 2000. Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization With Acrylic Monomers, Chapter 1 – 4, CRC Press, New York.
- [4] Tingxiu, X., Guisheng, Y., Xiaoping, F. and Yuchun, O., 2003. Synthesis and Characterization of Poly(methyl methacrylate)/Montmorillonite Nanocomposites by In Situ Bulk Polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 2256 – 2260.
- [5] Günister, E., Ünlü, C. H., Atıcı, O., Ece, O. I., Güngör, N., 2005. Interactions of BDTDACI and DTABr surfactants with montmorillonite in Aqueous Systems, *Journal of Composite Materials*, in press.
- [6] Cutie, S. S. and Henton D. E., 1997. The Effects of MEHQ on the Polymerization of Acrylic Acid in the Preparation of Superabsorbent Gels, *Journal of Applied Polymer Science*, 64, 577 – 589.
- [7] Sahoo, P. K. and Mohapatra, R., 2003. Synthesis and kinetic studies of PMMA nanoparticles by non-conventionally initiated emulsion polymerization, *European Polymer Journal*, 39, 1839 – 1846
- [8] Brinkhuis, H. G. and Schouten, A. J., 1991. Thin – Film Behavior of Poly(methyl methacrylates). 2. An FT-IR Study of Langmuir-Blodgett Films of Isotactic PMMA, *Macromolecules*, 24, 1496 – 1504.
- [9] Hwu, J. M. and Jiang, G. J., 2002. The Characterization of Organic Modified Clay and Clay – Filled PMMA Nanocomposite, *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 1702 – 1710.
- [10] Simons, W. W. and Zanger, M., 1973. *The Sadtler Guide to the NMR spectra of polymers*, pp.64, 88, 172, Sadtler Research Laboratories Inc.
- [11] Matsuzaki, K., Uryu, T. and Asakura, T., 1996. *Nmr Spectroscopy and stereoregularity of polymers*, pp. 58 – 63, Japan Scientific Societies Press.
- [12] Stuart B. H., 2002. *Polymer Analysis*, pp. 135 – 139, John Wiley & Sons.

METİLMETAKRİLAT POLİMERLERİNİN *İN VİTRO* SİTOTOKSİSİTE VE GENOTOKSİSİTESİ

Sultan Gülçe¹, Tuğba Endoğan², Nesrin Hasırcı², S. İsmet Deliloğlu
Gürhan¹

¹ Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü,
Bornova/İzmir/Türkiye

² ODTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara/Türkiye

sultangulce@yahoo.com, ismetgurhan@yahoo.com

Özet

Bu çalışmada, polimetilmetakrilat (PMMA), metilmetakrilat (MMA) ve hidroksiapatit (HA) polimerlerinin karşılaştırmalı olarak *in vitro* sitotoksitesi ve genotoksitesi incelenmiştir. İncelenen polimerler, PMMA (toz), PMMA+MMA (katı), PMMA+MMA+HA (katı) polimerleridir. Polimetilmetakrilat polimeri, metilmetakrilat monomerlerinin vinil polimerizasyonu sonucu sentezlenir. Özellikle kemik çimentosu yapımında kullanılan bir polimerdir. HA; kemik dokusu ile mineral içeriği bakımından kimyasal olarak benzerlik gösteren bir bileşiktir, biyoaktif olarak sınıflandırılır. Ortopedik, dental ve yüz cerrahisi kullanımlarında osteoblast tutunmasını ve kemik gelişimini indükleyici etkiye sahiptir. PMMA ve HA polimerleri, alerjik reaksiyonlara neden olmaması, bakteri üremesi için uygun olmayışı, kolay bulunabilirliği ve uygulamasının kolay olması nedeniyle kemik çimentosu olarak en çok kullanılan polimerlerdendir. Bu çalışmada, 'Uluslararası Standardizasyon Organizasyonu (ISO)'nun tanımladığı; ISO-10993-5 sitotoksite testleri ve ISO-10993-3 genotoksite testleri uygulanmış bu üç polimer kompozisyonunun karşılaştırmalı olarak *in vitro* toksisite değerlendirmesi yapılmıştır.

RÜZGAR TÜRBİN KANATLARININ ÜRETİMİ

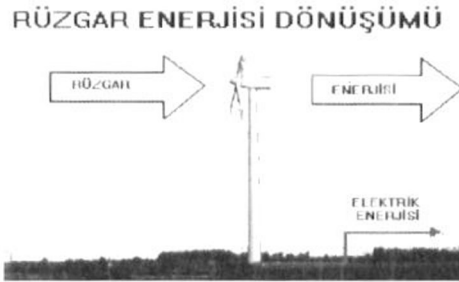
Cenk SEVİM
Kimya Mühendisi, MBA
Enercon Aero Rüzgar Endüstrisi A.Ş.
Ege Serbest Bölgesi, Yalçın Yolu Parsel No: 172 35410

cenk@enerconaero.com

Özet

Rüzgar enerjisi indirekt yada başka bir deyişle çevrime uğramış güneş enerjisidir. Güneş enerjisinin karaları, denizleri ve atmosferi her yerde özdeş ısıtamamasından dolayı oluşan sıcaklık ve buna bağlı basın farkları rüzgarı yaratmaktadır. Rüzgar enerjisinin faydalı enerjiye dönüşümünde anahtar sistemler rüzgar türbinleridir. Rüzgar türbinleri sayesinde rüzgarda bulunan enerjisi elektrik enerjisine çevrilerek gerek sanayide gerekse de konutlarda kullanılmaktadır.

Şekil 1.1 Rüzgar Enerjisi Dönüşümü



Rüzgar türbinleri; direnç veya kaldırma kuvvetinden yararlanmalarına göre, pervane ekseninin yatay ya da düşey olmasına göre veya aynı rüzgar hızındaki devir sayılarına (devirlilik sayılarına) göre sınıflandırılabilirler.

Modern rüzgar türbinleri 13 tane temel parçadan oluşmaktadır. Bunlar;

- Nacelle (Türbinin kule üstündeki kafa kısmı)
- Rüzgar Türbin Kanatları
- Rüzgar Türbin Kanatlarının Bağlantı noktası
- Düşük Hız Şaftı
- Dişli Kutusu veya Çok Kutuplu Alternatör
- Mekanik frenli Yüksek Hız Şaftı

- Elektrik Jeneratörü
- Rota Mekanizması
- Elektronik Kontrolcü
- Hidrolik Sistem
- Soğutma Birimi
- Kule
- Anemometre ve Rüzgar Fırıldacı

Rüzgar türbin kanatları, rüzgarı yakalar ve onun gücünü kanatların bağlantı noktasına aktarır. Rüzgar türbinlerinde enerji dönüşüm zincirinin ilk halkası rotor pervanesidir. Büyük ölçekli rüzgar türbinlerinde kullanılmakta olan rüzgar türbin kanatları polimer kompozit teknolojisi kullanılarak üretilmektedir. Buna göre rüzgar türbin kanatlarının temel hammaddeleri cam kumaşı ve epoksi bazlı reçinelerden oluşmaktadır. Bu temel hammaddelerin dışında ayrıca ara(core) malzemesi olarak PVC köpük ve balsa ağacı kullanılmaktadır.

1. Rüzgar Türbin Kanadı Üretiminde Kullanılan Temel Yapı Elemanları

21. yüzyıla başlarken teknolojinin bir yüzyıl içerisinde ne kadar hızla gelişebileceğine tanık olduk. Polimer kompozit malzemeler, ilerleyen teknolojiyle beraber alışagelmış malzemelerden farklı olarak kullanım ihtiyaçlarına göre gelişti.

Teknoloji sınırları, farklı malzemeler kullanarak aşılabileceğinden alışagelmış malzemelerin dışında malzemelerin de olduğunun farkına varmalıyız. Polimer kompozit malzemeler de bu tür malzemelerin başında gelmekte ve rüzgar türbin kanatlarının üretiminde kullanılmaktadır.

Polimer kompozitler, termoset veya termoplastik yapılarda, tek ya da çok yönde takviye özelliği sağlayacak şekilde cam elyafı veya diğer takviye malzemelerinden yeterli miktarda katılmış bir polimer matriksidir. Rüzgar türbin kanadı üretiminde kullanılan temel yapı elemanları şunlardır;

- Reçineler
- Takviye Malzemeler
- Core (Ara) Malzemeler
- Kalıp Ayırıcılar
- Yüzey Kaplama Malzemeleri

1.1 Reçineler

Rüzgar türbin kanadı üretiminde kullanılan reçineler Cam Elyafı Takviyeli Plastik (FRP) uygulamalarının başarılı olabilmesi için en önemli parametrelerden birisidir. Reçineleri oluşturan ana madde organik hidrokarbon'dur. Reçineler temel olarak 2 grupta incelenebilir. Bunlar

- Termoset Reçineler
- Termoplastik Reçineler

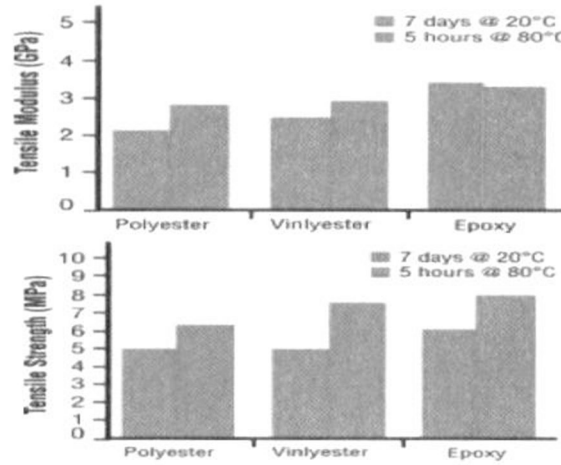
1.1.1 Termoset Reçineler

Termoset reçineler çok önemli proses karakteristiklerine sahiptirler. Termoset reçineler ilk hallerinde genellikle sıvı veya düşük ergime noktaarında katı haldedirler. Son ürüne yönelik olarak kullanım işleminde termoset reçine bir sertleştirici ile ekzotermik reaksiyona girip katı hale geçerler. Reaksiyon tamamen bittikten sonra bir daha ilk hallerine dönmeleri mümkün değildir. Yani termoset reçineler reaksiyon bittikten sonra ısıtıldıklarında ergimeyecektir ve bu sebeple yeniden şekillendirilmeleri olanaksızdır. Kompozit teknolojisinde termoset reçinelerin yaygın olarak kullanılmaktadır. En çok kullanılan termoset reçinler şunlardır;

- Epoksi
- Vinilesterler
- Doymamış Poliester
- Fenolikler

Rüzgar türbin kanatlarının üretiminde düşük hacimsel çekme özellikleri ve sağladıkları yüksek mekanik mukavemet değerleri sebebiyle epoksi reçineler kullanılmaktadır

Şekil 1.2 Kütleme Sonrası Termoset Reçinelerin Gerilme Dayanım ve Modülerinin Karşılaştırılması

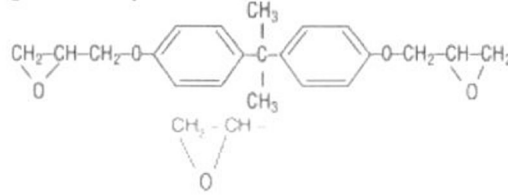


Epoksi Reçinler

Epoksi reçineler öncelikle üstün mekanik özellikleri, korozif sıvılara ve ortamlara dayanımı, üstün elektriksel özellikleri ve yüksek ısı derecelerine dayanım veya bu değerlerin bir kombinasyonu olarak yüksek performanslı (rüzgar türbinleri kanatları, havacılık sektöründeki kritik uygulamalar gibi) polimer kompozit üretimi amacı ile kullanılmaktadırlar.

Epoksi reçinelerin hacimsel çekme, eğilme, gerilme gibi fiziksel özellikleri diğer termoset reçinelerden daha iyi olduğu için rüzgar türbin kanatları üretiminde tercih edilmektedir.

Epoksi reçinelerin bazı dezavantajları bulunmaktadır. Epoksi reçinelerin viskozitesinin çoğu termoset reçineye göre yüksek olması ve üstün mekanik özellikleri elde etmek için post kür gerektirmesi nedeniyle epoksilerin kullanımı sırasında bazı güçlüklerle karşılaşmaktadır. Ayrıca epoksi reçinelerin maliyeti diğer termoset reçinlere göre daha yüksektir.



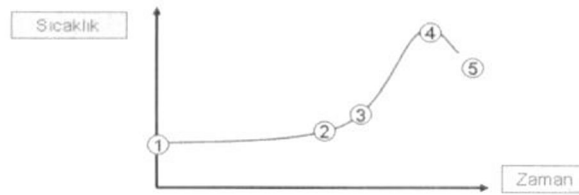
Idealised Chemical Structure of a Simple Epoxy (Ethylene Oxide)

Rüzgar türbin kanatları üretiminde kullanılan epoksi reçinler iki temel grupta incelenebilir. Bunlar;

- El yatırması ve infüzyon (vakum torba) yöntemlerinin uygulamasında kullanılan sıvı haldeki reçineler
- Büyük parçaların yapıştırılmasında kullanılan düşük molekül ağırlığına sahip katı haldeki reçineler.

Epoksi reçinenin bir amin veya bir anhidrit sertleştirici arasında gerçekleşen ekzotermik kimyasal reaksiyonunun sıcaklık değişimi Şekli 1.3'de gösterildiği gibi olmaktadır. Rüzgar kanat üretiminde epoksi reçine ve sertleştirici karışımına uygulanan kürleme sıcaklığı ortalama 80 °C'dir.

Şekil 1.3 Epoksi Reçine ve Sertleştirici Arasındaki Kimyasal Reaksiyonun Aşamaları



1) Epoksi reçine ile sertleştirici (amin/anhidrit) karışır ve ekzotermik reaksiyon başlar.

2) Reçine, sertleştirici karışımının sıcaklığı yükselmeye başlamıştır ve jelleşme başlamıştır.

3) Reçine sertleştiricikarışımın sıcaklığı hızla artmaktadır ve karşım jel halden katı hale geçmeye başlamıştır.

4) Maksimum reaksiyon sıcaklığına ulaşılmıştır.

5) Reaksiyon sona ermiştir.

İstenilen mekanik değerlere ulaşılabilmesi için epoksi reçine sertleştirici karışımının maksimum reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılması gerekmektedir. Reaksiyon süresi kürlleme sıcaklığına direkt olarak bağlıdır. Kürlleme işlemi için ısı verilmemesi halinde ekzotermik reaksiyonun tamamlanması günlerce sürebilir. Bu sebeple kürlleme sıcaklığı rüzgar türbin kanat üretimi içinde kritik üretim parametrelerinden birisidir.

1.1.2 Termoplastik Reçineler

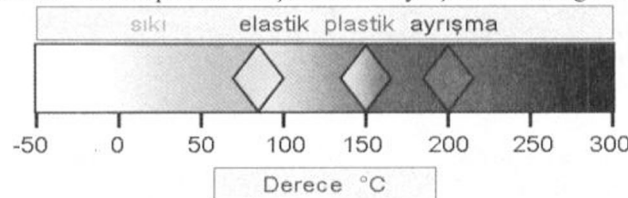
Termoplastik reçineler ısıtıldıklarında yumuşarlar ve ısıtılmış yarı sıvı haldeyken şekillenebilir veya kalıplanabilirler. Termoplastik reçinelerin termose reçinelere göre en önemli avantajı tekrar ısıtılarak geri kazanım özelliğinin bulunmasıdır. Polimer kompozit teknolojisinde kullanılan termoplastik reçineler şunlardır; (Anonim 2001b)

- Naylon
- Polifinilen Sülfür
- Sıvı Kristal Polimerler
- Polyetheretherketone
- Polipropilen
- Polietilen
- Polietherimid
- Fluoropolimerler

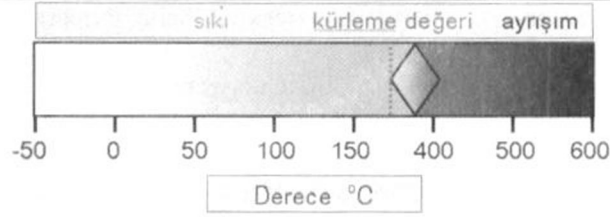
Termoplastik reçinelerde termoset reçinlerdeki gibi sertleşme işlemi yoktur soğuyunca kendi sertliğine ulaşmaktadır. Bu özelliğinden dolayı üretim sürecinde, artan üretkenliğe bağlı olarak düşük parça maliyeti sağlanmaktadır. (Cam Elyaf)

Termoplastik reçinelerin elastik-plastik geçiş sıcaklık ve ayrışma sıcaklık değerleri termoset reçinlere göre düşük olduğu için ve ayrıca hacim çekme değerleride termoset reçinlere göre yüksek olduğu için rüzgar türbin kanat üretiminde tercih edilmemektedirler

Şekil 1.5 Termoplastik Reçinelerin Ayrışma Sıcaklığı Grafiği



Şekil 1.6 Termoset Reçinelerin Ayrışma Sıcaklığı Grafiği



1.2 Takviye Malzemeleri

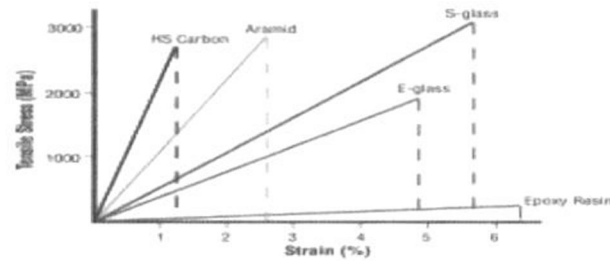
Polimer kompozit teknolojisinde bir çok malzeme takviye malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bazı takviye malzemeleri ağaçtaki selüloz gibi kendiliğinden doğada var olan, ham işlenmemiş ürünlerdir. Bununla birlikte birçok ticari amaçlı takviye malzemesi endüstriyel olarak üretilmektedir. Bunlar;

- Cam Elyafı
- Karbon Elyafı
- Aramid Elyafı
- Bor Elyafı (Boron)

Tablo 1.1 Takviye Malzemeleri Karşılaştırma Tablosu

Takviye Türleri	Gerilme Dayanımı (MPa)	Gerilme Modülü (GPa)	Özgül Ağırlık (gr/cm ³)
Cam Elyafı	3000 – 5000	72 – 82	2,48 – 2,60
Karbon Elyafı	2500 – 3000	200 – 700	1,75 – 1,96
Aramid Elyafı	2750 – 3000	82 – 124	1,44
Bor Elyafı	3500	400	2,55

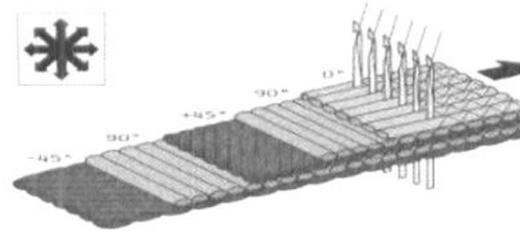
Şekil 1.7 Takviye Malzemelerinin ve Takviye Malzemele Kürlenmiş Epoksi Reçinenin Gerilim ve Gerinim Değerleri



Rüzgar türbin kanatları üretiminde daha çok E camından üretilmiş cam elyafı ile dokunmuş çok yönlü kumaşlar kullanılmaktadır. Polimer kompozitlerin gelişmeye başladığı ilk dönemlerde, sadece geleneksel tekstil ve kumaşlardan oluşan takviye malzemeleri bulunmaktaydı. Cam elyafı takviye malzemesi olarak

kullanılmaya başlandığından, polimer ile takviye malzemesi arasında kimyasal bir bağ oluşturma gereği duyulmuştur ve bu amaçla elyaf üretim işleminde elyaf yüzeyine kullanılan reçineye uygun bağlayıcılar uygulanmaya başlanmıştır. Daha sonra bir adım ileriye gidilerek, özellikle ıslak ortamlarda polimerlerin elyafa yapışmasını kolaylaştırmak üzere, bağlayıcı içine krom kompleksleri ve orgono silikon gibi kimyasal bağlayıcılar katılmaya başlandı. Tüm gelişmelerin sonucu olarak reçine ile elyaf takviyesi arasında mükemmel bir matriks yapı oluşturularak, kompozit malzemelerin günümüzde sağladığı mekanik ve fiziksel değerlere ulaşılabilmiştir.

Şekil 1.8 Çok Yönlü Dokunmuş Cam Kumaşı



Çok yönlü dokunmuş cam kumaşları güçlendirici lifler tekstil camlarından oluşur. Cam takviyeli lifler eritme işlemi ile elde edilir. Hammaddeler yaklaşık 1500 °C eritilir. Eritilmiş maddeler fırının alt kısmından çekilir.

Bu çeşit takviye ürünleri yaklaşık 25 yıldan beri rüzgar türbin kanatlarının üretiminde kullanılmaktadır. Dokunmuş kumaşlar sıkı örülmüş cam elyafından bir plaka oluşturur. Cam fitillerinin bükümsüz olarak dokunmasıyla veya bobin üzerine sarılmadan önce tekstil bağlayıcı devamlı cam elyafının bükümlü hale getirilmesi ile elde edilen tekstil ipliklerinin dokunması ile elde edilen ürünlerdir. Cam lifleri kalıp üzerine yerleştikten sonra veya önce de reçine emdirilebilir. Genellikle bir kumaşın mekanik özellikleri dokunma tarzından büyük ölçüde etkilenmektedir. Bu sebeple rüzgar türbin kanatlarının tasarımında öncelikle aerodinamik yapı üzerindeki kuvvet dağılımı hesaplanmakta ve daha sonra söz konusu dağılıma uygun dokumayı içeren kumaşlar kullanılmaktadır.

1.3 Ara (Core) Malzemeler

Bir çok malzeme yapısal ara malzeme olarak profil ve sandviç panellerinde kullanılmaktadır. Bu tür malzemeler ağaç ve köpük yapılı plastik içerirler. Tercih edilen dolgu malzemesinin kesme gerilmesi değeri yüksek olmalı, rijit olmalı, hafif olmalı, suya dayanıklı olmalı ve kolay birleştirme imkanı sağlamalıdır. Ara malzemeler dört temel kategoriye ayrılmıştır. (Anonim 2001c)

- PVC Köpükler

- Balsa Ağacı
- Bal Peteği
- Sentaktik Köpükler

Rüzgar türbin kanadı üretiminde el yatırması yöntemi uygulamalarında PVC köpük infüzyon yöntemi uygulamalarında ise hem PVC köpük hemde balsa ağacı kullanılmaktadır. Rüzgar türbin kanadı üretiminde tercih edilen söz konusu iki ara malzemenin ortak özelliği epoksi kompozit yapının stabilitesini arttırmaları ve kompakt bir yapı oluşturmalarıdır.

1.3.1 PVC Köpük

Köpük haline getirilmiş ısı izolasyon malzemeleri; açık hücreli, rijit yapıda ve lineer molekül yapısında olabilirler. Rüzgar türbin kanatları ve diğer kompozit malzeme üretiminde. En çok kullanılan köpük türü üretilen ve PVC köpüklerdir. PVC köpükler daha büyük yapısal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. PVC'ler rijit ve lineer olmak üzere iki temel şekilde mevcuttur.

Şekil 1.9 PVC Köpük



Rijit tür PVC köpükler iç bünyede bir cross link oluşturmakta ve termoset reçinelere yapısal olarak oldukça benzemektedirler. Lineer tür PVC köpükler zincirler arasında cross link oluşturmazlar ve yapısal olarak daha çok termoplastik malzemelere benzerler. Lineer köpükler rijit köpüklere göre daha esnektir. Rüzgar türbin kanatları üretiminde kullanılan PVC köpükler yeterli miktarda geniş ve düzgün yüzeye sahip olmalıdır.

1.3.2 Balsa Ağacı

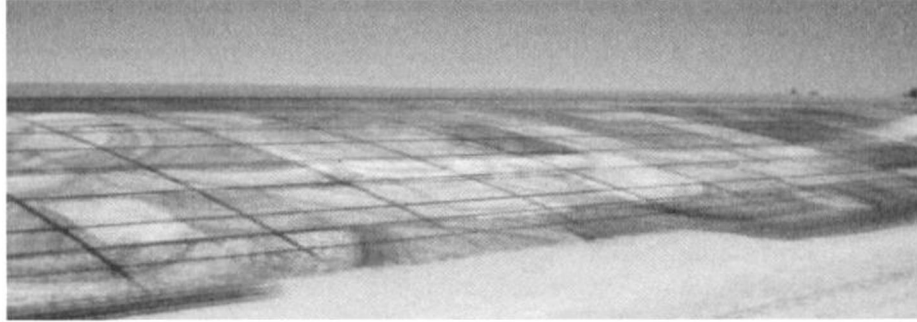
Balsa ağacının yoğunluğu $77 - 151 \text{ kg/m}^3$ arasında değişmektedir. Balsa ağacı liflerin cidarlara dikey doğrultuda yönlendirilmiş olması nedeniyle diğer ağaç malzemelere göre büyük bir üstünlük sağlamaktadır. Düşük maliyet özelliği nedeniyle en çok kullanılan ara malzemedir. Kesme yükü ve basınç yükü dayanımı yüksektir. Ancak su dayanımı diğer ara malzemelere göre düşüktür.

1.4 Sandviç Yapı

Bu yapı tekniğinin amacı panellerin dayanımını arttırmaktır. Ağırlık olarak çok fazla bir artış olmadığı halde mukavemet olarak tek katmanlı yapıya göre

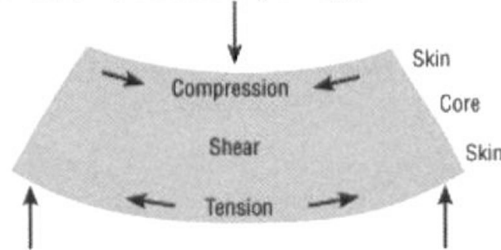
oldukça dayanıklıdır. Bu yapı iki FRP deri tabakası arasına hafif olan dolgu malzemesi koyularak; FRP ve dolgu malzemesinin rijit bir malzeme olması sağlanır. Dolgu malzemesi olarak genellikle köpük veya balsa ağacı kullanılır. Bu yapıda dış deri katman bükülmeyi engeller, bu arada dolgu malzemesi yükü taşır ve yükü, destekleyici elemanlara iletir.

Şekil 1.10 Cam Elyafı, Balsa Ağacı ve Epoksi Reçine Uygulanmış Boya Öncesi Rüzgar Türbin Kanadı Yüzeyi



Sandviç panelin bükülmesi durumunda dış katmanlar ve dolgu malzemesi arasında yüksek kesme kuvvetleri ortaya çıkar. Dolgu malzemesi ve dış katmanlar arasındaki yapışma noktasında gerilme dayanımı aynı zamanda paralel dayanımı da sağlamış olur. bu yapışma olmazsa yüzeyler bağımsız hareket edeceklerdir. Yapışma olursa dış yüzey tabakaları ve dolgu malzemesi ortak çalışır, bu durum panelin gerilme dayanımını ve sertliğini artırır. Üst katman sıkışma ile zorlanır. Dolgu malzemesi doğrudan yük altında sıkışır ve kesme kuvvetini oluşturan kuvvetleri taşır.

Şekil 1.11 Sandviç Konstrüksiyon Uygulamasında Kuvvet Dağılımı



Sandviç konstrüksiyon kullanılarak %3 oranında bir ağırlık artışı ile eğilme dayanımının 3,5 kat ve rijitliğin 7 kat artması sağlanabilmektedir. Sandviç yapı ürünlerde, ara malzeme, yüksek mukavemetli iki cidar arasına yapıştırılmaktadır. Sandviç yapıda, ara malzeme kesme ve nokta yük basıncını taşırken, cidarlar eğilme yüklerine karşı direnç göstermekte, karşılaşıcağı çekme ve basınç yüklerini içinde bulundurmaktadır. (Cam Elyaf)

1.5 Kalıp Ayırıcılar

Kalıp ayırıcılar FRP parçaların kalıptan çıkarılmasını sağlayan malzemelerdir. Bu ürünler hem reçine katılarak hem de reçineye katılmaksızın direkt olarak kalıba uygulanabilmektedir. Vaks kalıp ayırıcılar ve silikon kalıp ayırıcılar kalıp üzerine direkt olarak uygulanabilen tipteki kalıp ayırıcılardır. Vaks kalıp ayırıcılar çoğunlukla vaks cila şeklinde kullanılır. Yüksek oranda camu b vaksından yapılmışlardır ve silikon katkı içermezler. Kalıp yüzeyinde vaks birikmesini önlemek ve kalıp yüzeyinin bir kerede kaplanıp temizlenebilmesi için sıvı kalıp ayırıcılar da kullanılmaktadır. Silikon kalıp ayırıcılar epoksi reçine sistemleri için uygundur.

1.6 Yüzey Kaplama Malzemeleri

Rüzgar türbin kanadı üretiminde kullanılan yüzey kaplama malzemeleri temel olarak jelkotlar ve boyalar olmak üzere iki grupta incelenebilir. Jelkotlar bir kompozit parçaya estetik açıdan güzel bir görünüm sağlamak ve dış etkenlerden korumak amacıyla kalıp içinde uygulanmak üzere tasarlanmış kimyasal maddelerdir.

Rüzgar türbin kanatları üretiminde genellikle poliüretan esaslı jelkotlar kullanılmaktadır. Rüzgar türbin kanatları üretimi sırasında jelkot kalıplama yöntemine göre iki farklı şekilde uygulanabilir. El yatırması (Laminasyon) yöntemi ile kalıplanmış rüzgar türbin kanatları için, kalıp yüzeyine bir tabaka oluşturacak şekilde uygulanan jelkotun sertleşmeye başladığı anda cam elyafı ve epoksi reçineden oluşan laminant jelkot tabakası üzerine uygulanmaktadır. Vakum torba (infüzyon) yöntemi ile kalıplanmış rüzgar türbin kanatları için, kalıptan çıkarılmış sertleşmiş yarı mamul halindeki rüzgar türbin kanadı üzerine spre y yöntemi ile püskürtülerek uygulanmaktadır. Rüzgar türbin kanatları üretimi sırasında jelkot tabakası üzerine 2 komponentli (sertleştirici ve boya) boya uygulaması yapılmaktadır.

1.7 Polimer Kompozit Malzemelerin Rüzgar Türbin Kanatlarında Kullanılma Nedenleri

1.7.1 Yüksek Mukavemet ve Boyutsal Stabillite

Polimer kompozit malzemeler yüksek mukavemet değerleri sağlayan malzemeler arasında en etkin olanlardan birisidir. Çekme, eğilme, darbe ve basınç dayanımı gibi mekanik değerlerin sağlanmasına yönelik tasarlanabilmektedirler. Çeşitli mekanik, çevresel baskılar altında termoset kompozit ürünler şekillerini ve işlevselliklerini korumaktadırlar. Polimer kompozitler takviyesiz termoplastiklerin viskoelastik ve büzüşme özelliklerini sergilemezler. Isıl genleşme katsayıları daha düşüktür. Polimer kompozitlerin sünme noktası genel olarak kırılma noktasına eşdeğerdir.

Rüzgar türbin kanatlarının dinamik yükler altında oldukları düşünüldüğünde söz konusu yükler karşısında gösterecekleri mukavemet değerleri ve formlarını korumaları oldukça önemlidir. Çünkü rüzgar türbinlerinin verimini etkileyen en önemli parametrelerden birisi türbinlerde kullanılan kanadın aerodinamik yapısıdır ve üretim aşamasında kanada kazandırılan bu aerodinamik yapının bozulması halinde rüzgar türbin sistemlerinden istenilen verimin alınması mümkün değildir.

1.7.2 Hafiflik

Polimer kompozit malzemeler birim alan ağırlığında hem takviyesiz plastiklere, hem de metallere göre daha yüksek mukavemet değerleri sunmaktadır. Malzeme üzerinde yorgunluk verici yükler metallerle karşılaştırıldığında hafif oluşları sebebiyle polimer kompozitlerde daha az etkindir. Ayrıca rüzgar türbin sistemleri üzerinde dinamik yükler etkin olduğu için sistemin kule ve rüzgar türbin kanatlarının bağlantı noktalarına fazla yük binmesini önlemek ve olası titreşimleri azaltabilmek için kanatlardaki hafiflik önemli bir tasarım parametresidir.

1.7.3 Korozyon Dayanımı

Polimer kompozit malzemeler paslanmaz ve aşınmazlar. Çeşitli kimyasal ve ısı ortamlara dayanım sağlamak amacıyla geliştirilmiş birçok reçine sistemi mevcuttur. Uygun tasarlandığında polimer kompozit ürünlerin en az bakımla, uzun süreli hizmet ömrüne sahip olmaları sağlanabilir. Rüzgar türbinlerinde doğal koşullar altında işletildiği dikkate alındığında korozyon dayanımı da rüzgar türbin tasarımı sırasında dikkat edilen bir başka kritik noktadır.

1.7.4 Tek Parça Üretim İmkânı

Polimer kompozit ürünlerin kullanılması ile çelik türündeki geleneksel malzemelerde karşılaşılan birçok parçanın birleştirilmesi ve sonradan monte edilmesi işlemini tek parçada kalıplama olanağı ile ortadan kaldırmıştır. Böylece üretim maliyetlerinin daha düşük olmasını ve montaj işlemi sırasında karşılaşılabilecek sorunların azalması sağlamaktadır. Büyük ölçekli rüzgar türbinlerin boyutlarının 24 m ile 56 m arasında değiştiği ve sistemin çalışması sırasında malzeme üzerine etkiyen dinamik yükler göz önüne alındığında söz konusu büyükteki parçalar için kompakt yapının ne kadar önemli olduğu ortaya çıkmaktadır.

2. Rüzgar Türbin Kanatlarının Üretiminde Kullanılan Kalıplama Yöntemleri

Rüzgar türbin kanatlarının istenilen forma, performansa ve mukavemet değerlerine ulaşabilmesinde üç temel parametre önemli rol oynamaktadır. Bunlar;

- Kompozit üretiminde seçilen malzemeler
- Rüzgar türbin kanatlarının aerodinamik tasarımı

- Üretim sırasında kullanılan kalıplama yöntemi
Rüzgar türbin kanat üretiminde temel olarak kullanılan 2 tane kalıplama yöntemi bulunmaktadır. Bunlar
 - El Yatırması Yöntemi
 - Vakum Torba (İnfüzyon) Yöntemi

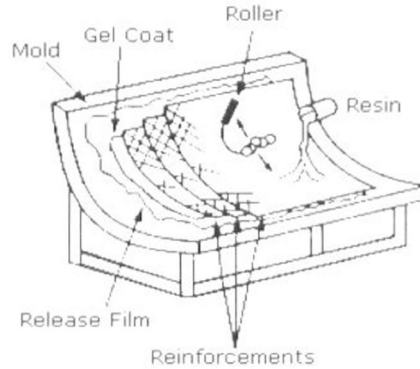
Polimer kompozit uygulamalarında seçilen malzeme ile kalıplama yöntemi arasındaki ilişki, elde edilen son ürünün göstereceği performansı geleneksel malzemelerde olduğundan daha fazla etkilemektedir. (Reinforced Plastics Magazine, 2001 August,). Bu sebeple rüzgar türbin kanadı üretiminde sistemin çalıştığı rüzgar hızları da dikkate alınarak malzeme ve kalıplama yöntemi seçilmektedir.

2.1 El Yatırması Yöntemi

Rüzgar türbin kanatları üretiminde 2000'li yıllara kadar yaygın olarak kullanılan el yatırması yöntemi açık kalıp üzerine reçine uygulaması prensibine dayanmaktadır. Söz konusu yöntemin uygulanmasında alüminyum veya epoksi kalıplar kullanılmaktadır. El yatırması yönteminin kolay işlenebilirlik, proses kolaylığı ve düşük maliyet gibi bir çok avantajı vardır.

El yatırması yöntemi genel olarak düşük üretim düzeylerinde kullanılmaktadır. Söz konusu yöntem yüksek mukavemet gerektiren büyük parçaların üretiminde tercih edilmektedir. Kompozit endüstrisinde kalıplama yöntemleri arasında temel ve evrensel olarak en uygulanabilir yöntem olarak kabul edilmektedir. Rüzgar türbin üretimi sürecinde sıvı epoksi reçine çok yönlü dokunmuş cam kumaşı ile birlikte kullanılmaktadır. (Hau Erich, 1996)

Şekil 2.1 El Yatırması (Laminasyon) Kalıplama Yöntemi



Üretimin başlangıç aşamasında, pigment katkılı jelkotlar kalıp yüzeyine fırça, rulo veya sprey tabancası ile uygulanır. Jelkot yeterli derecede sertleştğinde, takviye malzemesi tabakaları (cam elyafı, PVC köpük) jelkot'un üzerine

yerleştirilir ve reçine rulo yardımıyla kalıba uygulanır. Takviye malzemesi üzerine tatbik edilen reçine sertleşene kadar rulolama işlemine tabi tutulur. Rulolama sayesinde laminant tabakaları arasında kalan hava kabarcıkları giderilir. Bu ruloma işlemi, aralıklı olarak her kat takviye malzemesi uygulamasının ardından tekrarlanır. El yatırması işlemi uygulanırken ısıtmalı kalıplar kullanılmaktadır.

El yatırması yöntemi ile rüzgar türbin kanatlarının alt ve üst kabuk gibi büyük parçaları ile omurga ön kep, arka kep, balans kutusu gibi küçük parçaları da üretilmektedir.

2.1.1 El Yatırması Yönteminin Avantajları

- Düşük Üretim Maliyeti
- Üretilen parçaların boyutlarında teorik olarak kısıtlama olmaması
- Tasarımda gerekli değişikliklerin kolaylıkla yapılabilmesi
- Düşük yatırım maliyeti
- Yerinde kalıplama olanağı
- Maksimum tasarım esnekliği belirli bölgelerin daha dayanıklı yapılabilme olanağı,

2.1.2 El Yatırması Yönteminin Dezavantajları

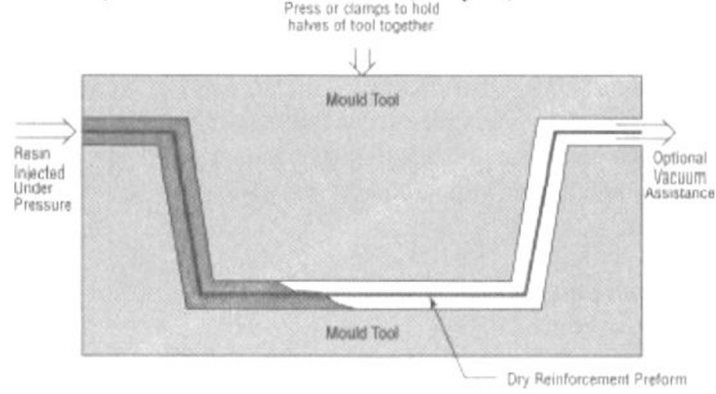
- Reçine uygulamasının homojen olmaması ve Üretim kalitesinin işçi yeteneklerine bağlı olması
- İş gücü yoğun bir proses olması
- Reçine sistemi içindeki kimyasalların uçuculuğu

2.2 Vakum Torba (İnfüzyon) Yöntemi

Uzay, uçak ve rüzgar türbin kanatları gibi yüksek düzeyde teknoloji gerektiren kompozit ürünlerin üretilmesinde kullanılan bir yöntemdir.

Yöntemin uygulamasında genel olarak epoksi kalıplar tercih edilmektedir. Söz konusu yöntemin uygulanması sırasında takviye malzemesi olarak kullanılan cam kumaşı ve ara malzemeler (balsa, PVC köpük) reçineyle ıslatmaksızın kuru bir şekilde epoksi kalıp üzerine yerleştirilir. Daha sonra kalıp plastik bir folyo veya film ile kaplanıp vakum işlemine tabi tutulur (vakum folyosunun altında kalan parça 0 bar'a mutlak vakuma düşürülür) ve sıvı reçine ortam ile kalıp içindeki basınç farkından yararlanarak kalıp dışından kalıp içine transfer edilir. Böylece cam kumaşının ve ara malzemelerin homojen bir şekilde reçine tarafından ıslatılması sağlanır. Reçine transfer işlemi tamamlanıncaya kadar kalıp vakum altında tutulmaya devam edilir. Daha sonra kürleme işlemi gerçekleştirilir. (Reinforced Plastics Magazine, 2004 January)

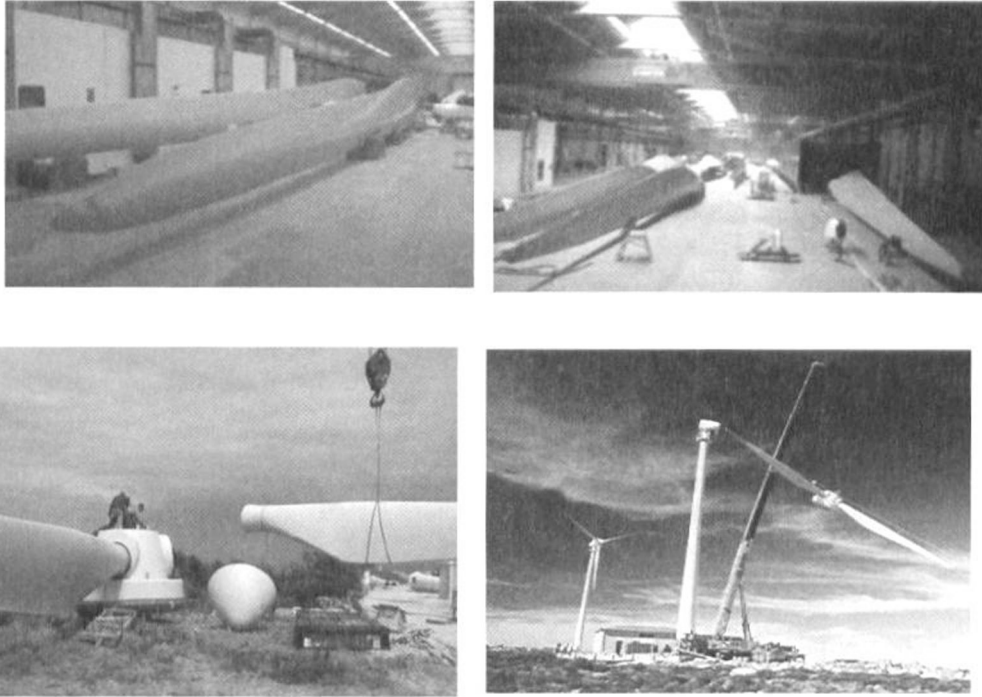
Şekil 2.2 Vakum Torba (ifüzyon) Yöntemi



2.2.1 Vakum Torba Yönteminin Avantajları

- Vakum torba yöntemi ile reçine takviye malzemesinin içine el yatırması yöntemine göre daha homojen bir şekilde transfer edilir.
- Kurlama işlemi kapalı bir sistem içinde gerçekleştiği için kimyasal reaksiyon sırasında ortaya çıkan zararlı kimyasallar üretim ortamına yayılmaz.
- İşçilik maliyeti daha düşüktür.

Şekil 2.3 Son ürün Haline Gelmiş ve Montajı Yapılan Rüzgar Türbin Kanatları



3. Sonuç

Rüzgar türbin sistemlerinin en önemli yapı elemanlarından olan kanatların üretilmesinde son 25 yıldan beri polimer kompozit teknolojisinden faydalanılmaya başlanmıştır. Kanatlar rüzgar türbin sistemlerinde sistem verimine direkt olarak etki eden bir parametredir. Rüzgar enerjisi dönüşüm sistemlerinde verimliliği artırmak için jeneratör bölümlerinde bir takım mekanik ve elektronik iyileştirmeler yapılmaktadır. Ancak yapılan bu iyileştirmeler malzeme ve aerodinamik açıdan doğru bir biçimde tasarlanmış kanatlar ile bütünleşik olarak kullanılmadığı sürece istenilen sonuçlara ulaşmak mümkün değildir.

Polimer kompozit teknolojisinde gerek malzeme gerekse de uygulama yöntemleri konularında meydana gelecek gelişmeler pek çok sektörü olduğu gibi rüzgar enerjisi piyasasında derinden etkileyecektir. Rüzgar türbin sistemleri artık araştırma geliştirme aşamasını tamamlamış ve gelişim eğrilerinin hemen hemen en üst noktasına gelmiş ürünlerdir. Bu teknolojik seviyeye sahip ürünlerde daha iyi enerji dönüşümü sağlayabilmek için artık jeneratör bölümlerinde yapılacak çok fazla iyileştirme faaliyeti kalmamıştır bu sebeple bu noktadan sonra yapılacak tüm iyileştirme faaliyetlerinin kanat bölümleriyle dolayısıyla kompozit teknolojisi ile direkt olarak ilişkisi bulunmaktadır.

4. Kaynakça

1. Anonim (2001a): WIND ENERGY WEEKLY, Vol. 19, 928, Publisher by the American Wind Energy.
2. Anonim (2001b): WIND ENERGY WEEKLY, Vol. 19, 929, 19 January.
3. Anonim (2001c): Clean Energy Foundation Broşür, www.temev.org.tr
4. Anonim (2001d): www.btm.dk
5. Cam Elyaf, CTP Teknolojisi
6. Çevre Dostu ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları ile İlgili Teknolojiler-Alt Grup Raporu
7. Enercon GmbH Teknik Dökümanlar
8. Fujisawa N., Shirai H. (1987): "Experimental Investigation on the Unsteady Flow Field Around a Savonius Rotor at the Maximum Power Performance", Wind Engineering, Vol.11(4), Tokyo, 195 – 206.
9. Hau Erich. (1996): "Windkraftanlagen", Springer Verlag, Berlin.
10. Reinforced Plastics Magazine, 2005 April, s.19 – 22
11. Reinforced Plastics Magazine, 2001 August, s.28 – 33
12. Reinforced Plastics Magazine, 2004 January, s.22 – 26
13. Teodora Sanchez Campos, Sunith Fernando, Hugh Piggot, "Wind Rotor Blade Construction", Peru, South Asia, s.1 – 17

