

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CAM ELYAF KATKILI POLİAMİD 66/POLİFTALAMİD KARIŞIMLARININ
HAZIRLANMASI VE OTOMOTİV SEKTÖRÜNDE KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İrem Nehir YILMAZ

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN

TEMMUZ 2017

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CAM ELYAF KATKILI POLİAMİD 66/POLİFTALAMİD KARIŞIMLARININ
HAZIRLANMASI VE OTOMOTİV SEKTÖRÜNDE KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İrem Nehir YILMAZ
(155101009)**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

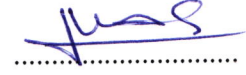
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN

TEMMUZ 2017

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 155101009 numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi İrem Nehir YILMAZ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "CAM ELYAF KATKILI POLİAMİD 66/POLİFTALAMİD KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE OTOMOTİV SEKTÖRÜNDE KULLANIMI" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

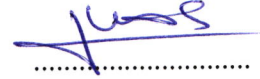
Tez Danışmanı :

Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN
Yalova Üniversitesi

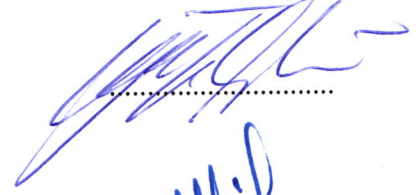


Jüri Üyeleri :


Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN
Yalova Üniversitesi



Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ
Kocaeli Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Mehmet Arif KAYA
Yalova Üniversitesi



Teslim Tarihi : 26 Mayıs 2017
Savunma Tarihi : 07 Temmuz 2017





Sevgili aileme ve arkadaşlarıma,



ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nın desteğiyle gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans çalışmam boyunca bilgisini, tecrübesini ve hoşgörüsünü esirgemeyen, yaptığım çalışmanın bu seviyeye gelmesinde büyük emeği olan tez hocam sayın Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN'e teşekkür ederim.

Tez çalışmamı değerlendiren jüri üyelerim Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ ve Yrd. Doç. Dr. Mehmet Arif KAYA hocalarıma ayrıca teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince her türlü desteklerini esirgemeyen firmam EPSAN Plastik ailesine ve aynı laboratuvarı paylaştığım ekip arkadaşlarıma ayrıca teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince, bana maddi ve manevi olarak yardımcı olan aileme ve sevgili yol arkadaşım Naci UYSAL'a teşekkür ederim.

Temmuz 2017

İrem Nehir YILMAZ
(Polimer Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİ	3
2.1 Poliamidler	3
2.1.1 Alifatik poliamidler	5
2.1.2 Aromatik poliamidler	6
2.1.3 Kısmi aromatik poliamidler	9
2.2 Poliftalamidler	9
2.2.1 Poliftalamidlerin sentezi	12
2.2.2 Poliftalamidlerin özellikleri	17
2.3 Poliamid Karışımları	21
3. DENEYSEL KISIM.....	25
3.1 Malzemeler.....	25
3.2 Cihazlar	27
3.2.1 Ekstrüzyon makinesi	27
3.2.2 Enjeksiyon makinesi	28
3.2.3 Çekme-kopma test cihazı	28
3.2.4 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı	29
3.2.5 Yoğunluk test cihazı.....	29
3.2.6 Isı altında deformasyon sıcaklık (HDT) ölçüm cihazı	30
3.2.7 Izod darbe cihazı	30
3.3 Cam Elyaf Takviyeli PPA/PA 66 Karışımlarının Hazırlanması	31
3.4 PPA / PA 66 /CF Karışımın Kalıplanması	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	33
4.1 Mekanik Özellikler.....	33
4.1.1 Çekme - kopma testi sonuçları.....	33
4.1.2 Çentikli izod darbe değeri	37
4.2 Termal Özellikler	38
4.2.1 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) sonuçları	38
4.2.2 HDT sıcaklıkları.....	40
4.2.3 Kül testi (katkı tayini) ve yoğunluk	40
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	43
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ.....	47

KISALTMALAR

CF	: Cam elyaf
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
HDT	: Isı altında deformasyon sıcaklığı
PA 6	: Poliamid 6
PA 66	: Poliamid 66
PPA	: Poliftalamid
PA 6T	: Poli(hekzametilen tereftalamid)
PA 6I	: Poli(hekzametilen isoftalamid)
PA 46	: Poliamid 46
PPPT	: Poli(para-fenilen tereftalamid) (aromatik)
PMP	: Poli(metha-fenilen isoftalamid) (aromatik)
T_m	: Erime sıcaklığı
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Seçilmiş alifatik, yarı-aromatik ve aromatik poliamidlerin kimyasal yapıları.....	4
Çizelge 2.2 : Alifatik ve aromatik poliamidlerin termal özellikleri ve uygulama alanları.....	18
Çizelge 2.3 : Alifatik ve aromatik poliamidlerin termal ve nem tutma özellikleri....	18
Çizelge 2.4 : PA 6/CXA polimer karışımlarının mekanik özellikleri	23
Çizelge 3.1 : Poliftalamid'in teknik özellikleri.....	25
Çizelge 3.2 : Poliamid 66'nın teknik özellikleri.....	26
Çizelge 3.3 : Cam elyaf takviyeli PPA/PA 66 karışım oranları	31
Çizelge 3.4 : PPA/PA 66/ CF karışımının ekstrüzyon şartları.....	31
Çizelge 3.5 : PPA/PA 66/ CF karışımının enjeksiyonda kalıplama şartları	32
Çizelge 4.1 : Hazırlanan deney gruplarının PA 66/PPA/CF oranlarına bağlı kopma mukavemetleri.....	35
Çizelge 4.2 : Deney gruplarının Çentikli Izod Darbe dayanımındaki değişim	37
Çizelge 4.3 : Deney gruplarının ortalama camsı geçiş ve erime sıcaklığı değerleri..	38
Çizelge 4.4 : Deney gruplarının HDT sıcaklıkları.....	40
Çizelge 4.5 : Deney gruplarının yoğunluk değeri ve katkı oranları	41



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Poliamid 66'nın kimyasal gösterimi	5
Şekil 2.2 : Poliamid 6'nın kimyasal gösterimi	6
Şekil 2.3 : Aromatik poliamid sentezi	6
Şekil 2.4 : Başlangıç monomerlerine göre aromatik poliamid tipleri.....	7
Şekil 2.5 : PA 6T/66 ve 6T/DT kopolimerinde ve PA 6T/6I/66 terpolimerinde bulunan yapı taşlarının kimyasal yapısı.	11
Şekil 2.6 : Uzun zincirli poliftalamidlerin sentezi	15
Şekil 2.7 : 2-metil-1,5-pentandiamin ve tereftalik asit (a) veya izoftalik asit (b) 'nin polimerizasyonundan türetilmiş poliftalamidlerin kimyasal yapısı.	16
Şekil 2.8 : 2,6-naftalimidden yarı aromatik poliamitlerin sentezi: a) PAr ve b) PAr13N.	16
Şekil 2.9 : 1,10-dekandiamin ve farklı aromatik dikarboksilik asitlerden türetilmiş PPaların sentezi.	17
Şekil 2.10 : %30-35 cam elyaf katkılı alifatik poliamid ve poliftalamidin basma esnek modülü (ISO 178)	19
Şekil 2.11 : 150°C'de 250 MPa altında DMA ile hızlandırılmış basma esneklik sürünmesi (creep)	20
Şekil 2.12 : 130 °C'de %50 soğutucu gaza maruz kalmış %30-35 cam elyaf katkılı alifatik poliamid ve poliftalamid'in kopma mukavemeti.....	20
Şekil 2.13 : 130 °C'de %50 soğutucu gaza maruz kalmış %30-35 cam elyaf katkılı alifatik poliamid ve poliftalamidin çekme esneklik modülü.....	21
Şekil 2.14 : PA 6/ ABS / LCP polimer alaşımının mekanik özelliklerine Tip 1 ve Tip2'nin etkisi	22
Şekil 2.15 : PA 6 / ABS polimer karışına SMA'nın etkisi	23
Şekil 2.16 : PA 6/EVA karışımlarının gerilme-uzama eğrileri	24
Şekil 3.1 : Antioksidanın kimyasal yapısı	26
Şekil 3.2 : Antioksidanın kimyasal yapısı	27
Şekil 3.3 : Karışımlarda kullanılan ekstruzyon makinesi	27
Şekil 3.4 : Enjeksiyon makinesi.....	28
Şekil 3.5 : Çekme-kopma test cihazı	28
Şekil 3.6 : DSC cihazı.....	29
Şekil 3.7 : Yoğunluk Ölçüm Cihazı.....	29
Şekil 3.8 : HDT Cihazı	30
Şekil 3.9 : Izod darbe cihazı	30
Şekil 4.1 : Düşük karbonlu yumuşak bir çeliğin çekme diyagramı	34
Şekil 4.2 : Deney gruplarının kopma mukavemet değerleri	35
Şekil 4.3 : Deney gruplarının elastisite modül değerleri	36
Şekil 4.4 : Deney gruplarının kopma uzaması (%) değerleri.....	37
Şekil 4.5 : Cam elyaf takviyeli kompozit yapıdaki camsı geçiş sıcaklığı değişimi... ..	39
Şekil 4.6 : Cam elyaf takviyeli kompozit yapının erime sıcaklığı değerleri	39



CAM ELYAF KATKILI POLİAMİD 66/POLİFTALAMİD KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE OTOMOTİV SEKTÖRÜNDE KULLANIMI

ÖZET

Poliamidler yüksek dayanım, iyi elektriksel ve kimyasal özelliklere sahip, hafif ve birçok türleri olan termoplastik sınıfında polimerlerdir. Sentezi bir diamin ve bir diaminin polimerleştirilmesine dayanan poliamidler, çeşitli kimyasallar sayesinde birçok farklı özelliklere sahip polimerlerin eldesine izin vermektedir. Poliamid 66 termoplastik olup yarı kristal yapıya sahiptir. Poliamidler yüksek erime sıcaklığına ve sıcaklık artışıyla sertliğini koruma özelliğine sahip olabilmektedir. Birçok üstün özellikleri arasında yüksek sertlik, tokluk, yorgunluğa karşı mukavemet, sünme mukavemeti, alev geciktiricilik, elektriksel yalıtım, kimyasal mukavemet, aşınma mukavemeti, düşük sürtünme katsayısı, dış koşullara dayanıklılık, geniş renk yelpazesi ve işleme kolaylığı bulunmaktadır. Otomotiv sektöründe kumanda paneli butonları, cam kulpu, jant kapakları, dış aynalar, kapı kulpu, manifold, konektörler, fanlar, fan kapakları, radyatörler, depolar ve kablo bağlayıcı parçalarında kullanılmaktadır. Son yıllarda, mekanik özelliklerini iyileştirmek için farklı boy ve besleme oranlarında cam elyaf takviyesi ile kompozitleri hazırlanmıştır. Poliftalamidler, yüksek ısı dirence sahip yarı aromatik ve yarı kristalin bir malzemedir. Bu polimerler, sahip olduğu ısı direnç ve düşük nem çekme özellikleriyle kimyasal bir çevrede veya yüksek sıcaklık koşullarında kullanıma uygundur. Yaygın kullanım alanları arasında otomobil motorlarındaki bobin parçaları, yakıt hattı bağlantıları ve soğutma pompaları, hava taşıtlarının motorlarındaki rakorlar ve kızaklar bulunur. Poliftalamidler petrol, gaz ve enerji sektörlerinde rastlanan pompa aşınma halkalarında da kullanılır. Polimer karışımları, yüksek dayanımları ve düşük yoğunlukları nedeniyle plastik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Aromatik poliamidler ile alifatik poliamidler karıştırıldığında işlenebilirlik artmaktadır. Poliamidler akrilonitril-butadiyen-stiren kopolimer ile karıştırıldıklarında darbeye dayanıklı, kimyasal ve sürtünme dirençleri yüksek ürünler elde edilir. Bu tez çalışmasında %50 cam elyaf takviyeli katkılı poliftalamid malzemesinin poliamid 66 malzemesi ile blend edilerek, uyumlaştırılması incelenecektir. Poliftalamidler ile farklı orarlarda poliamid 66 karışımları ekstrüzyonla harmanlanacaktır. Test örnekleri enjeksiyonla kalıplama yöntemleriyle hazırlanacak, polimerlerin besleme oranlarının, kompozitlerin mekanik, ısı ve morfolojik özellikleri üzerine etkisi DSC ve mekanik test yöntemleriyle incelenecektir.

Anahtar kelimeler: Aromatik poliamidler, cam elyaf, ekstrüzyon, kompozit, poliamid, polimer karışımlar



PREPARATION OF GLASS FIBER REINFORCED POLYAMIDE 66/ POLYPHTHALAMIDE BLENDS AND THEIR AUTOMOTIVE APPLICATIONS

SUMMARY

Polyamides are widely used thermoplastic polymers having good mechanical, electrical and chemical properties. Synthesis of polyamides is based on the condensation polymerization using diamines and diacids as monomers. The use of different types of monomers enables to get polyamides with special properties. Polyamide 66 (Nylon 66) is a semi crystalline thermoplastic polymer having higher melting point than other polyamides. Moreover, it maintains its stiffness with increasing temperature. It has low friction coefficient, high stiffness, wide color options, high toughness, creep resistance, flame retardant, electrical insulation, abrasion resistance, external condition resistance and easy operation properties. Polyamides are widely used in automotive applications, such as control panel buttons, rearview mirrors, wheel covers, door handles, manifolds, connectors, fans, fan covers, radiators, tanks, and cable fasteners. Recently, they have been reinforced with glass fibers with different size and feeding ratio. Polyphthalamides are semi aromatic and semi crystalline thermoplastic polymers having high heat resistance. They can be used in chemical or high temperature conditions because of their good thermal resistance and low moisture absorption. They are used in automotive engines (fuel line connections, coil parts and cooling pumps) and aircraft motors (sleeves and rolls). Moreover, polyphthalamides are used in petrol, gasses and energy industries, such as pump wear rings. They are usually mixed with other polyamides to prepare their blends providing higher mechanical properties and lower densities. When the aromatic polyamides and aliphatic polyamides are mixed, the processability of aromatic polyamides are improved. Also polyamides and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends have high impact strength, chemical resistance and frictional strength. In this project, blends of 50% glass fiber reinforced polyphthalamide and polyamide 66 are prepared and their compatibility is investigated by DSC and mechanical tests. Polyphthalamide and polyamide blends are prepared by using extrusion. Finally, test samples are prepared by injection molding method. The effect of feeding rates of polymers on the mechanical, thermal and morphological properties is studied.

Keywords: Aromatic polyamide, glass fiber, extrusion, composite, polyamide, polymer blends



1. GİRİŞ

İki ya da daha fazla polimerin karıştırılması ile oluşan sistemler polimer karışımları olarak adlandırılır. Hazırlanan polimer karışımlarında polimer segmentleri, en yakın düzeyde karışma gösterecek şekilde tamamiyle homojen bir hal alabilir ya da farklı fazlara ayrılabilir. Söz konusu faz ayrımı iki akışkan veya iki eriyik polimerin tamamıyla karışmama durumunda veya homojen eriyik karışımı oluşturan bileşenlerden bir veya daha fazlasının kristalizasyonu sonucunda meydana gelebilir. Polimer karışımların en önemli karakteristiği faz davranışlarıdır. Polimer karışımları faz davranışlarına göre karışabilir, karışamaz veya kısmen karışabilir özellik sergileyebilirler. Karışabilirlik birçok akademik çalışmanın konusu olmaktadır. Literatürde yayınlanmış çalışmalar incelendiğinde birçok ticari polimerin uyumsuz-karışamaz ya da kısmen uyumlu-karışamaz özellikte olduğu belirtilmiştir. Her iki durum sonucunda da polimer karışımlarda faz ayrımı meydana geldiği ve arayüzey özellikleri iyileştirilmez ise zayıf fiziksel özelliklerin ortaya çıkacağı belirtilmiştir. Bu nedenle söz konusu karışımların uyumlaştırılması gerektiği vurgulanmıştır. Bu tez çalışmasında %50 cam elyaf takviyeli katkılı poliftalamid malzemesinin poliamid 66 malzemesi ile blend edilerek, uyumlaştırılması incelenecektir. Poliftalamidler ile farklı oranlarda poliamid 66 karışımları ekstruzyonla harmanlanacaktır. Test örnekleri enjeksiyonla kalıplama yöntemleriyle hazırlanacak, polimerlerin besleme oranlarının, kompozitlerin mekanik, ısıl ve morfolojik özellikleri üzerine etkisi DSC ve mekanik test yöntemleriyle incelenecektir.



2. TEORİK BİLGİ

2.1 Poliamidler

Poliamid (PA)'ler (aynı zamanda naylon olarakta adlandırılır), diasitler ve diaminlerin polikondenzasyon tepkimeleri sonucu elde edilebilen termoplastik polimerlerdir. Bununla birlikte laktamlar olarak bilinen halkalı amidlerin halka açılma polimerizasyonu ile de elde edilebilir. Polyamidler tipik olarak monomerlerinin kimyasal yapılarına göre isimlendirilir. Örneğin polyamid 66 (PA 66), heksametilendiamin ve adipik asidin (IUPAC ismi heksandioik asit) kondenzasyonu sonucu oluşan ve plastik sanayisinde çok iyi bilinen bir alifatik polyamiddir. Diğer taraftan polyamid 6 (Naylon 6) olarak bilinen ve kaprolaktam monomerinin halka açılma tepkimesiyle elde edilen polimer de önemli bir alifatik polyamid türüdür. İyi bilinen bazı alifatik polyamidlerin kimyasal yapısı Çizelge 2.1'de gösterilmektedir.

Alifatik PA'ler, kimyasal özelliklerini belirlemede kilit bir rol oynayan amid bağlarının (-NH-C=O-) hidrojen bağ yapma özelliklerinden dolayı protein molekülleriyle benzerlik gösterirler. Amid gruplarının sayısı ile metilen birimleri arasındaki oranı değiştirerek alifatik PA'lerin hem yapılarını hem de özelliklerini değiştirmek mümkündür [1,2]. Bununla birlikte, PA'lerin yapısı ve özellikleri, alifatik monomerler yerine aromatik monomerler kullanılarak önemli ölçüde değiştirilebilir. Böylece, poliaramid olarak bilinen ve tamamen aromatik olan PA'ler hem aromatik diasitler hem de diaminlerin kondenzasyonu ile üretilebilmektedir. Endüstride en çok kullanılan aromatik PA'lere örnek olarak sırasıyla poli(p-fenilen tereftalamid) (PPPTA) ve poli(rafenilen tereftalamid) (PMPTA) verilebilir.

Çizelge 2.1 : Seçilmiş alifatik, yarı-aromatik ve aromatik poliamidlerin kimyasal yapıları

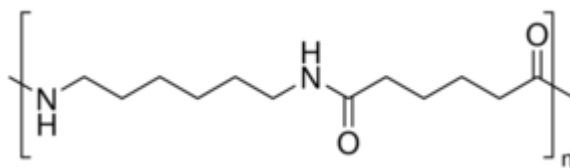
Kısaltma	Kimyasal Yapıları
PA 6	$\left(\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \end{array} - (\text{CH}_2)_5 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} \right)_n$ <p>Poliamid 66 (alifatik)</p>
PA 66	$\left(\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \end{array} - (\text{CH}_2)_6 - \text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \end{array} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} - (\text{CH}_2)_4 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} \right)_n$ <p>Poliamid 66 (alifatik)</p>
PA 46	$\left(\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \end{array} - (\text{CH}_2)_4 - \text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \end{array} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} - (\text{CH}_2)_4 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} \right)_n$ <p>Poliamid 46 (alifatik)</p>
PA 6T	$\left(\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \end{array} - (\text{CH}_2)_6 - \text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \end{array} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} \right)_n$ <p>Poly(hexamethylene terephthalamide) (yarı-aromatik)</p>
PA 6I	$\left(\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \end{array} - (\text{CH}_2)_6 - \text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \end{array} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} \right)_n$ <p>Poly(hexamethylene isophthalamide) (yarı-aromatik)</p>
PPPT (Kevlar)	$\left[\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} - \text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \end{array} \right]_n$ <p>Poly(paraphenylene terephthalamide) (aromatik)</p>
PMP (Nomex)	$\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \end{array} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} \right]_n$ <p>Poly(methaphenylene isophthalamide) (aromatik)</p>

2.1.1 Alifatik poliamidler

Alifatik diaminlerin, alifatik diasitlerle reaksiyonlarından alifatik poliamidler oluşmaktadır. Bunların en bilineni Naylon 6,6 ticari adı ile bilinen poli(hekzametilenadipamid) (HMDA)'dır. Naylon kelimesinden sonraki rakamların adedi, polimerin kaç monomerden oluştuğunu gösterir. Naylon 6,6, 6 karbonlu diamin HMDA ve 6 karbonlu diasitten elde edilmektedir. Aynı şekilde Naylon 2,6, 2,8 ve 6,10 gibi poliamidler karşıt gelen düz zincirli diamin ve diasitten elde edilebilir. Naylon 6'nın üretimi ise, 6 karbon atomlu ϵ -aminokaproik asidin (Kaproilaktam) homopolimerizasyonu ile yapılmaktadır. Naylonlar 25 °C'deki su, kaynar su ve %10'luk NaOH (85 °C'de 16 saat)'te bozunmazlar fakat sulu asitlerde ise daha hızlı bozunurlar.

Naylonlar genel olarak sentetik elyaf üretiminde kullanılırlar. Naylon 6,6'nın U.S.A'de 1938'de ortaya çıkması ve Naylon 6'nın 1941-1942 de üretilmesi ile bütün sentetik elyafların tüketimi hızla artmıştır.

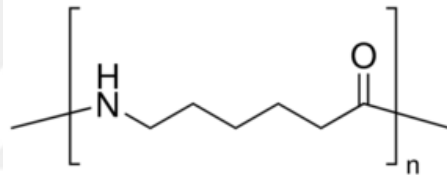
Naylonların diğer sentetik ve doğal elyaflara göre düşük spesifik yoğunluk, yüksek dayanım ve sağlamlık yönünden avantajları vardır. Kullanım alanları olarak halılar, fırçalar ve tekstil ürünleri sayılabilir. Naylon 6,6'nın ticari gelişiminden sonra fenol ve HMDA'den ayrı bir poliamid üretilmiştir. Yüksek mekanik özellikler ve termal dayanım, tokluk ve kolay işlenebilirlik gibi özelliklere sahip poliamid 66 yarı kristalin yapıya sahiptir ve en sık kullanılan poliamid çeşitlerinden birisidir. Altı karbonlu hekzametilen diamin ve altı karbonlu adipik asit monomerlerinin kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen, yaklaşık %50 civarında kristaliniteye sahip poliamid 66'nın erime sıcaklığı 260 °C civarındadır. Poliamid 6'ya göre daha yüksek termal dayanıma sahip poliamid 66 nispeten daha yüksek yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda tercih edilir. Yüksek aşınma dayanımı, kimyasal dayanım, yüksek rijitlik gibi özelliklere sahip olmasının yanında hızlı kristallenme ve düşük eriyik viskozite özellikleri malzemenin enjeksiyon prosesi ile kolaylıkla şekillendirilebilmesini sağlamaktadır.



Şekil 2.1 : Poliamid 66'nın kimyasal gösterimi

Yarı kristalin yapıya sahip poliamid 6 iyi derecede yorulma dayanımı, yüksek mekanik mukavemet, yüksek kimyasal ve termal dayanım gibi özellikleri sayesinde özellikle mühendislik uygulamalarında en fazla kullanılan polimerdir. Özellikle yüksek kullanım sıcaklığına sahip olması sebebiyle otomotiv sektöründe kaput altı uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Diğer poliamidler gibi neme karşı hassas olan poliamid 6 da proses edilmeden önce belirli sıcaklıklarda belli bir zaman ön kurutma işlemine tabi tutulmalıdır. Aksi halde yüksek sıcaklıklarda oluşan gaz kabarcıkları mekanik özellikleri olumsuz etkilemekle birlikte çeşitli yüzey sorunlarına sebep olabilmektedir. Poliamid 6 ile farklı takviye malzemeleri kullanılarak yine çeşitli uygulama alanları için mekanik ve yanmazlık özellikleri geliştirilebilmektedir.

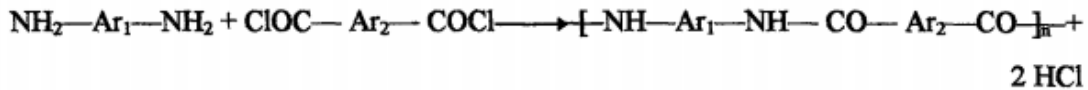
Yarı kristalin yapıya sahip poliamid 6 kaprolaktam monomerinin halka açılması polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Çeşitli endüstrilerde uygulamanın gerektirdiği özelliklere göre takviye malzemeleri, darbe artırıcı, yanma geciktirici katkı, stabilizatörler gibi katkılarla uyum içerisinde karıştırılarak kullanılabilir.



Şekil 2.2 : Poliamid 6'nın kimyasal gösterimi

2.1.2 Aromatik poliamidler

Aromatik poliamidler veya aramidler ısıya dayanıklıdırlar (Heat Resistant). Aromatik poliamidler, genel olarak aromatik diasit klorürler ile aromatik diaminlerin bir amid çözücüsü içerisinde, aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi düşük sıcaklık polikondenzasyonu ile sentezlenirler ve çözeltiden elyaf ve film olarak elde edilebilirler.

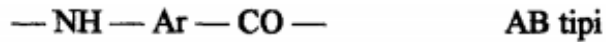


*Ar₁ ve Ar₂ : Farklı veya aynı aromatik gruplar olabilir, n ise tekrarlanan birim sayısıdır.

Şekil 2.3 : Aromatik poliamid sentezi

Meta yapıdan, tamamen para yapıya kadar değişen aromatik poliamidleri, alifatik poliamidlerden ayırmak için “Aramitler” diye isimlendirme yapılmıştır. Aromatik poliamidler, alifatik poliamidlere nazaran daha yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek kimyasal direnç ve daha yüksek camı geçiş sıcaklığı (Tg) ve erime sıcaklığı (Tm)’na sahiptirler.

Aromatik poliamidler başlangıç monomerlerine göre, polimerde – (-NH-) ve –(CO)-) - tekrarlanan ünitelerdeki uç gruplar olması durumunda, aşağıda görüldüğü gibi AB ve AABB tipleri olarak başlıca iki yapıda elde edilebilirler.



*Ar₁ ve Ar₂ : Farklı veya aynı aromatik gruplar olabilir.

Şekil 2.4 : Başlangıç monomerlerine göre aromatik poliamid tipleri

Aromatik poliamidler, 1950’lerden sonra Naylon’un hızlı endüstriyel gelişimi nedeniyle önem kazanmıştır. Sentez işlemlerinde ise 1960’lardan sonra büyük derecede gelişme görülmüştür. Para yapıda aromatik üniteler içeren poliamidler, reaksiyon ortamında çözünmez, fakat H₂SO₄ ve HF gibi kuvvetli asitlerde çözünürler. Bu tür polimerlere ait sıvı kristalin davranışları Kwolek tarafından gözlenmiştir.

Genelde aromatik poliamidler, ürünün özelliklerini değiştirmek için çeşitli yollarla modifiye edilirler. Bu yöntemler, değişik yapıdaki monomerler (para ve meta bileşikleri) kullanmak veya süstitüye monomerler kullanmaktadır. Bu şekilde modifiye edilen polimerlerin fiziksel özelliklerinde değişimler gözlenmiştir.

İlk üretilen aromatik poliamidlerden olan meta yapıdaki poli(m-fenilen isoftalamid), polimerizasyon ortamında çözünürken, para yapıdaki poli(p-fenilen tereftalamid) polimerizasyon ortamında çözünmez. Süstitüye polimerler ise, tekabül eden süstitüye olmayan polimerlere nazaran daha düşük Tg ve Tm değerlerine ve daha yüksek çözünürlüğe sahiptir. Metil, kloro ve bromo süstitüye (para yapısında) monomerler çözünürlük ve erime özelliklerini değiştirmek için büyük ölçüde kullanılırlar. Yapılan birçok araştırma sonucunda süstitüye monomerlerden hazırlanan polimerlerin süstitüye olmayanlardan hazırlanan polimerlere nazaran, sıcaklığa dayanıklılıklarının daha düşük olduğu görülmüştür.

Polimerlerin zincirsel yapısını azaltmak için ise, siklik üniteler arasına esnekliği sağlayacak açıl köprü üniteleri eklenebilir. Bu durum ise – O -, -CO-, -CH₂-, -(CH₃)₂-, -S-, -SO₂- gibi atomların veya ünitelerin varlığında sağlanabilir. Örneğin, 4,4' diamino difenileter monomerlerinin kullanılması durumunda, polimer zincirindeki hareketlilik ve zincir şematik olarak aşağıda gösterilmektedir. Aromatik poliamidler genellikle renksiz, yüksek erime noktaları (>300°C) olan kristal yapı polimerlerdir. Bu polimerler için camsı geçiş sıcaklığı aralığı (T_g) 250-400°C 'dir. Termogravimetrik analiz (TGA) incelemeleri, inert atmosferdeki bozunmanın 425-550 °C'da başladığını göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda, (200-300 °C) uzun süreli termal stabiliteye sahiptirler, fiziksel ve elektriksel özelliklerini korurlar, yüksek gerilme dayanımı ve iyi boyutsal kararlılık gösterirler. Alevlenmeye karşı dirençlidirler, yüksek sertliğe ve yüksek dielektrik sabitine sahiptirler, radyasyon ile iyonizasyona karşı dirençlidirler.

Aromatik poliamidler güçlükle yanarlar ve yanma esnasında etkin bir termal izolatör olan kalın bir tabaka (char) oluşturduklarından koruyucu kumaş üretimi için çok kullanışlıdır.

Kimyasal maddelere karşı dayanıklılıkları yüksektir. Kristal yapı poliamidlerin çözücüler tarafından hidroliz veya bozunmaya karşı dirençleri genellikle çok iyidir. Sert zincirli tamamen aromatik poliamidler sadece birkaç çözücüde çözünürler. Birçoğu H₂SO₄, HF, metan, sülfonik asit gibi kuvvetli çözücülerde çözünebilirler. Alifatik poliamidler için iyi bir çözücü olan formik asit ve m-krezol'de çözünmezler. Tamamen aromatik poliamidler, LiCl, CaCl₂ ve diğer halojenür varlığında heksametilen fosforiktriamid (HMPA), N-metil-2-pirolidon (NMP-2), dimetilamid (DMAc) gibi amid çözücülerde çok az çözünürler. Kopolimerizasyon ve substitüsyon gibi modifikasyonlarla organik çözücülerdeki çözünürlükleri iyileştirilebilir.

Bazı aromatik poliamidler, doğal ve diğer sentetik polimerlere göre özelliklerini daha uzun süre koruyan, yüksek sıcaklığa dayanıklı elyaf ve film üretimi için uygundur. Başlıca kullanım alanları koruyucu elbise, taşıyıcı bant; elektriksel olarak yalıtkan olması nedeniyle askeri ve endüstriyel amaçlı kullanılan, yüksek sıcaklığa dayanıklı giysilerdir.

2.1.3 Kısmi aromatik poliamidler

Bu tip poliamidlerin monomerlerinden genellikle diamin bileşiği alifatik yapıda, diasit bileşiği ise aromatik yapıdadır. Alifatik poliamidlere nazaran biraz daha yüksek sıcaklıklarda özelliklerini daha iyi koruyan ve sıcaklığa karşı daha yüksek dayanıklılık gösteren alifatik-aromatik poliamidlere tipik bir örnek Naylon 6,T adı ile bilinen heksametilen tereftalamittir. Fakat bu tür poliamidlerin ticari bir önemi yoktur. Çünkü bu tip poliamidlerin düşük erime noktalarına sahip olanlar alifatik-alifatik poliamidlere karşı yeterli derecede avantaj sağlamazlar. Naylon 6,T gibi yüksek erime noktasına (370 °C) sahip olanların ise, tamamen aromatik poliamidlere nazaran sıcaklığa karşı dayanıklılıkları daha düşüktür.

Aromatik yapı içeren ara ürünler genellikle tek harfle veya ilgili halka yapısına ait kısa kombinasyonlarla gösterilebilir. Örneğin tereftalik asit (TFA) ve izoftalik asit (IFA) yaygın olarak T ve I olarak gösterilirler. Bötlice Naylon 6,T HMDA ve TFA'ten oluşan poliamidi temsil eder.

Alifatik-aromatik poliamidlerin, alifatik-alifatik poliamidlere nazaran çözünürlükleri daha azdır ve ancak trifloroasetik asit ve sülfat asitinde çözünürler.

Üzerinde en çok çalışılan alifatik-aromatik poliamid ucuz ara ürünler, iyi çekme özellikleri, 200 °C'a kadar boyutsal kararlılık gibi özellikleri nedeniyle Naylon 6,T'dir. Bu özelliklerinin yanında, eriyikten çekme işlemi için yüksek erime sıcaklığı ihtiyacı, sülfat asidi ve trifloroasetik asit gibi güçlü çözücülerde çözünebilme ve üretilmeleri için kısmen pahalı polimerizasyon yöntemlerine (arayüzey polimerizasyonu ve katı faz polimerizasyonu gibi) ihtiyaç duyulması gibi güçlüklerle karşılaşmaktadır.

2.2 Poliftalamidler

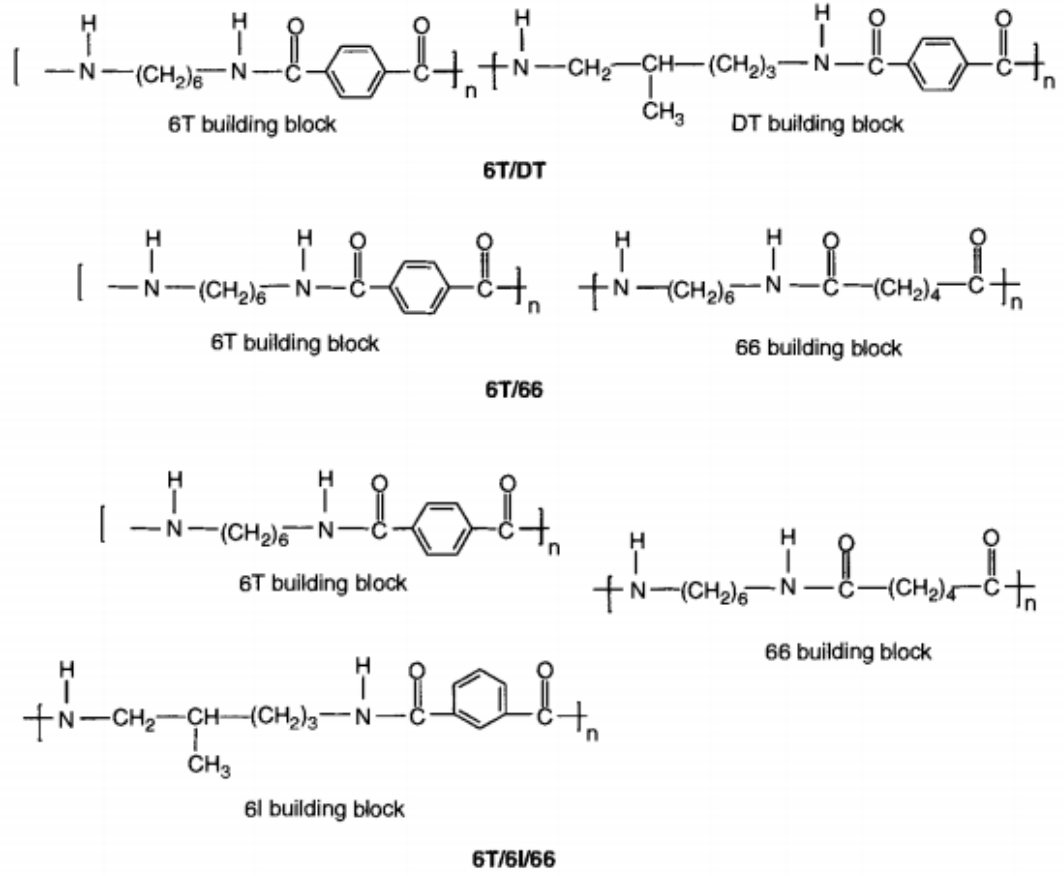
Poliftalamidler, alifatik ve aromatik bileşiklerin kullanılması sonucu elde edilen amid grupları içeren polimerlerdir. Kimyasal yapıları nedeniyle, yüksek performanslı poliaramidler ile kolay işlenebilen alifatik poliamitler (Naylon) arasında ara özelliklere sahip olan polimerlerdir. Özellikle, dikarboksilik asit birimlerinin en az 55 mol yüzdesini tereftalik ve/veya izoftalik asitler oluşturan polimerler, otomotiv sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Çıkış maddeleri ve sentez koşullarını değiştirerek farklı kristal oranlara, fiziksel ve termal özelliklere sahip çeşitli polimerik malzemeleri sentezlemek mümkündür. Poliftalamitler günümüzde yüksek sıcaklıklarda mükemmel

mekanik özelliklere sahip üstün performans gösteren termoplastikler olarak sınıflandırılmaktadır. Bu nedenle bu polimerler, yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren otomotiv ve elektrik aksamların üretiminde metallerin yerine kullanılmaktadır. Tereftalik veya izoftalik asitler gibi aromatik diasitler ile alifatik poliamidler tepkimeye sokulduğunda alifatik ve aromatik PA'lerin arasında özellikler sergileyen poliamidler elde edilmektedir. Bu polimerler, yarı aromatik PA'ler olarak bilinirler. Çünkü tekrarlanan temel birimleri sırasıyla aromatik ve alifatik monomerlerin kombinasyonundan oluşur.

Yarı aromatik PA'ler arasında en önemli sınıf poliftalamidler (PPA)'tir. PPA'ler doğrudan ftalik asitlerden türetilen yarı aromatik PA'lerin bir türüdür. Daha spesifik olarak, izoftalik asit, tereftalik asit (Şekil 2.5) veya ikisi birden belirli bir oranda polimer zincirlerinde mevcuttur. ASTM D-5336 standardında belirlenen tanım, "Polimer zinciri, tereftalik asit, izoftalik asit veya ikisinin kombinasyonunun tekrar eden yapısal biriminin, dikarboksilik asit bölümüne göre en az yüzde 55 molarını içerdiği bir poliamittir." şeklindedir. Farklı kimyasal yapılara sahip olan PPA'ler, alifatik PA'ler, tereftalik ve izoftalik asitlerin birleşiminden elde edilir.

Hekzametilendiamin ve tereftalik asit komonomerlerinden oluşan PA 6T formu, PA 6T/66'yı elde etmek için PA 66'nın, tekrarlanan birimi ile bir araya getirilebilir. PA 6T/66'nın bir türevi PA 6T/DT'dir. Burada 66 yapı bloğunun adipik asit ve hekzametilendiamininin sırasıyla tereftalik asit ve 2-metilpentametilen diamin ile yer değiştirdiği görülmektedir. PA 6T/6I/66, PA 6T, PA 6I ve PA 66'nın tekrar eden birimlerine karşılık gelen üç yapı bloğundan yapılmış bir terpolimere benzemektedir.

PA 6T/66 ve PA 6T/DT gibi iki yapı taşı içeren PPA'nın her zaman % 50-50 oranını içermediğini belirtmek gerekir. Özellikle, PA 6T/66 yapısındaki PPA zincirinin oluşması için, PA 66 zincirindeki adipik asitin en az % 55'inin tereftalik asit ile yer değiştirmesi şarttır. PA 6T/DT uygulamalarında da bu oran polimer özelliklerinin optimizasyonu ile belirlenmesine rağmen, 6T ve DT oranı, PPA tanımının gerekliliğini karşılayacaktır. Bu polimerlerden bazıları yüksek performanslı malzemeler olarak kabul edilir ve özellikleri tamamen aromatik PA'lardan daha kötüdür, bunların ortalama özellikleri, alifatik PA'lerin ve tamamen aromatik PA'lerin arasındadır. Bununla birlikte, PPA'ların endüstriyel bir bakış açısından sentezlenmesi ve dönüşümü daha kolaydır.



Şekil 2.5 : PA 6T/66 ve 6T/DT kopolimerinde ve PA 6T/6I/66 terpolimerinde bulunan yapı taşlarının kimyasal yapısı.

Tarihsel olarak, PPA'lar 1991'de Amodel® adı altında Amoco Company tarafından piyasaya sunuldu. Bu plastik şu anda Solvay Advanced Polymers'den otomotiv, elektrik ve elektronik sektöründeki uygulamalarla çok sayıda farklı formülasyon altında tedarik edilmektedir. Günümüzde, PPA'lar birkaç farklı tür ile ticarileştirilmektedir. BASF [3] 'ten Ultramide T®, PA 6'nın PA 6T (PA 6/6T) ile bir kopolimerinden yapılır. Arlen®, Mitsui Petrochemical ve Amodel® (Solvay Advanced Polymers)'den, PA 6T'nin tereftalik asidi kısmen izoftalik asit veya adipik asit veya bunların karışımları ile oluşturulmuştur. Ko-monomerlerin PA 6T'ye eklenmesi erime sıcaklığının azalmasını sağlar ve bu nedenle kopolimerin işlenebilirliği homopolimerinkinden daha kolaydır. Bu strateji, sadece alifatik PA'lara kıyasla daha düşük erime noktasına değil aynı zamanda daha düşük nem emilimine sahip ürünleri elde etmek için kullanılmıştır. Dupont'un Zytel® HTN serisindeki, PA 6T'nin heksametilendiamininin EMS-Grivory şirketi tarafından imal edilen Grivory

HT3® ve Grivoyi GVX® ve Evonik şirketinden Trogamid T® ile değiştirildiği 2-metil-1, 5-pentandiamin [4] 2,2,4 / 2,4,4-trimetil-hekzametildiamin ve tereftalik asit arasındaki kopolikondensasyondan kaynaklanan, ilginç teknolojik uygulamalar içeren diğer ticari PPA'lardır. Yüksek erime sıcaklıklarına sahip PA'lar olarak yüksek sıcaklıktaki polimerizasyon reaksiyonlarından üretilmektedir. Maalesef bu proses, bir çok durumda polimer zincirlerinin çapraz bağlanmasına ve jel oluşumuna neden olan yan reaksiyonlardan kaynaklanan istenmeyen ürünleri üretmektedir. Bu reaksiyonların kontrol edilmesi nispeten kolaydır; ancak aromatik diasitleri kullanarak yapılan polikondensasyon prosesleri, nihai ürünleri elde etmek için daha az olumlu denge koşullarıyla daha düşük reaksiyon kinetiğine sahiptir. Bu nedenle, PPA'ların üretimi için yüksek reaksiyon sıcaklıklarının kullanılması, polimerizasyonun yan ürünlerin oluşumu ile sonuçlanır.

2.2.1 Poliftalamidlerin sentezi

Hem laboratuvar hem de endüstriyel ölçeklerde PPA elde etmek için genel prosedür, diaminler ve diasitlerin polikondensasyonudur. Daha önce belirtildiği gibi, aromatik asitler, yan reaksiyonlardan türetilen istenmeyen kimyasal bileşikler üretmek için önemli bir eğilime sahiptir. Buna ek olarak, diaminler üçlü fonksiyonlu bileşikler üreten kendileri ile reaksiyona girebilirler. Örneğin, hekzametildiamin bis-hekzamemilenentriamin üreten kendisi ile reaksiyona girebilir. Dahası, bazı diaminler, siklizasyon tepkimesinin bir sonucu olarak monofonksiyonel amin ürünleri üretebilir. Tetrametildiaminde de aynı durum söz konusudur. Büyük miktarda serbest amin reaksiyon sırasında yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında, tüm bu yan reaksiyonlar çok önemlidir. Bu sınırlamanın önüne geçmek için reaktanların kalma süresi kontrol edilir ve bu da reaksiyon için gerekli olan diamin miktarını en aza indirmeye olanak tanır. Bu kısıtlamalardan kaçınmak için reaktanların kalma süresi kontrol edilir, bu da reaksiyon için gereken diamin miktarını en aza indirmeye olanak tanır. Ayrıca, su seviyesi mümkün olduğu kadar düşük tutulur.

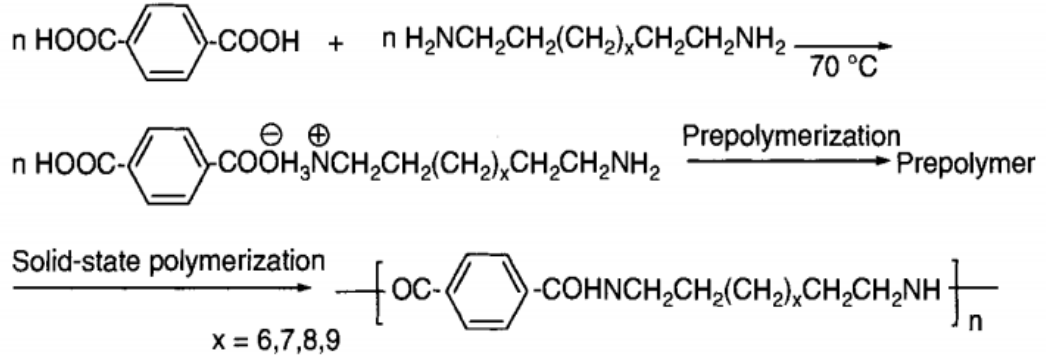
Birçok yazar, eriyik polikondansasyonuyla lineer PPA'lar üretmek için aromatik diasitlerin kullanımı ile ilgili önemli problemleri belirtmiştir [5]. Elde edilen materyalin özelliklerine zarar vermesi de bu problemler arasındadır. Bununla birlikte, bazı uygulamalar için, örneğin elyaf oluşumu için, kabul edilebilir özelliklere sahip malzemeler üretilir. % 60-80 tereftalik asit ve % 40-20 izoftalik asit içeren PA

6T/6I kopolimerleri, iyi mekanik özelliklere sahip elyafların oluşumuna izin verir [6,7]. Endüstriyel ölçekte, polimerizasyon işlemleri genellikle otoklav reaktörlerinde gerçekleştirilir. Kalıcılık süresi, basınç ve sıcaklık, optimize özelliklere sahip PPA'lar elde etmek için tam olarak kontrol edilir [8]. Oligomerlerin oluşumunu önlemek için, sulu çözeltide homojen bir faz oluşturmak için reaktifler karıştırılır ve daha sonra sıcaklık arttırılır. Eş zamanlı olarak basınç, minimum miktarda su ile homojen bir fazın muhafaza edilmesine izin verecek kadar yüksek olacak şekilde kontrol edilir. Son olarak, polimerizasyon sıcaklığı yükseldiğinde, basınç azaltılır ve polikondenzasyon oluşur. Fosfor katalizörleri hem polimerizasyon sürelerini hem de yan reaksiyonların katılımını azaltmak için kullanılır. Sözü geçen partikül işlemlerindeki otoklav reaktörleri, örneğin seçilen uygulamalar için kabul edilemez özelliklere sahip heterojen ürünlere yol açabilecek parçacıklar gibi artıkların varlığını önlemek için doğru şekilde temizlenmelidir. Bu problem küçük bir konsantrasyonda adipik asit ekleyerek (azami % 15) en aza indirilirken, izoftalik asit oranı % 30-40 civarında tutulmaktadır. 6T, 6I ve 66 yapı taşlarına dayanan PPA kopolimeri ve terpolimerlerin, enjeksiyon kalıplama olarak konvensiyonel işleme için çok çeşitli ürün ve eşyalar elde etmesine olanak tanıdığı bilinmektedir. Bu malzemeler, kristal özelliklere sahip farklı polimer kompozisyonlarıyla çalışılmasına izin veren bir proses dikkate alınarak hazırlanmıştır. Bu yeni prosedür sudaki diasit ve diammin bileşenlerinin kombinasyonundan oluşur ve karışım daha sonra ısıtılır. Bu, su içeriği % 17'den düşükse homojen bir çözeltinin oluşumuna neden olan bileşenlerin reaksiyonunu verir. "Faz dışı" olgusundan kaçınmak için sıcaklık, dönüşüm derecesi ve su içeriği tam olarak kontrol edilmelidir. Suyun çözücü olarak kullanılması, geniş bir sıcaklık aralığında homojen bir solüsyonun varlığını kolaylaştırır. Düşük su içeriği olan bu çözelti daha sonra, amidasyon reaksiyonunun dengeye ulaşmasını sağlamak için sıcaklığın 275 °C ile 330 °C arasında olduğu bir işleme bölgesine verilir. Basınç, su veya çözücünün buharlaşmasını önlemek için yeterince yüksek tutulur. Bu bölgede uygulanan koşullar (yani sıcaklık, kalış süresi ve su içeriği), toplam polimerizasyon işleminin başarısı için çok önemlidir. Kalış süresi, çok su oranı yan reaksiyonları en aza indirmek için kontrol edilir. Ardından, ısıtılan ve basınçlandırılmış karışım, çözücünün buharlaşmasıyla ön polimer damlacıklarını oluşturmak üzere düşük basınçta bir çalışma bölgesine yerleştirilir. Reaktör duvarlarındaki bozulma, yeterli süre için poh / kondensat çökmesini önleyen yüksek hızla en aza indirgenir. Bu aşamada katalitik aktivite önemli ölçüde artar ve kinetik, geleneksel PA'lara benzer ve

asit konsantrasyonuna açık bir bağımlılık gösteriyor. Amoco Corp., Monsanto Corp. ve Dupont bu teknolojiyi ağırlıklı olarak geliştiren şirketlerdendir.

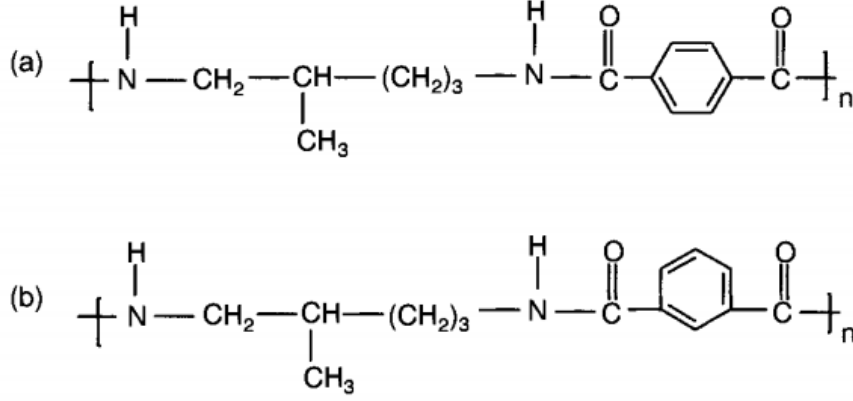
Bununla birlikte, alifatik PA'lerin hazırlanması için kullanılan geleneksel sürekli proseslerin bir uzantısı olan kısmen aromatik PA'lar hazırlamak için başka endüstriyel alternatifler de bulunmaktadır [9,10]. Örneğin, BASF'tan Ultramid T®, şu metodolojilerden birini kullanarak hazırlanır: Monomerler, 80 ° C'lik bir sıcaklıkta % 50 su ile çözelti halinde birleştirilir. Sonra, 75 psi'lik bir basınç ve 295 °C'lik bir sıcaklık uygulayarak bir buharlaştırıcı ile su kaldırılır, kalış süresi bir dakika olur. Hem kısa kalış süresi hem de önemli polimerizasyon hızı, yan reaksiyonları asgariye indirir. Bu aşamada uçucu monomerlerin bazı miktarları buharlaştırılsa da, ayrıldıklarında prepolymer ile birlikte bulunurlar. Uçucu hale getirilmiş monomerler daha sonra erimiş ön polimere aktarılır ve gereken kalış süresi 290 °C'de on dakika civarındadır. Bundan sonra, sürekli prosesin daha önceki aşamasına geri döndürülen monomerler konsantre hale getirmek üzere akım düzeltilir. Tekrarlanabilir bir stokiyometri elde etmek için kararlı durum gereklidir. Amoco Corporation'da yan reaksiyonların öneminin ve BASF'nin proseslerinin karşılaştırılması zordur, çünkü her ikisi de onları önlemek için en uygun koşullarda (örn., düşük kalış süresi) çalışırlar. Bu nedenle, işlemler arasındaki esas farklar, sonraki aşamalarda ayrılma ve kalış süresi (monomer ve su ön polimer ile temas halindeyken ve nihai polimer elde edildiğinde) ile ilgili ayrıntılarla ilgilidir.

Reaksiyon esnasında yüksek bir monomer kaybı, daha düşük bir reaksiyon hızına sahip olduklarından, engellenmiş amin gruplarına sahip olduğunda ortaya çıkabilir. Molekül ağırlığı da bu durumda sınırlıdır çünkü dallanmış aminler döngü oluşturmaya eğilimlidir. Böylece, oluşan polimerler daha yavaş kristalleşir ve uygulamaları elyafların ve şeffaf ürünlerin oluşumu ile sınırlanır. Laboratuarda PA 6T'ye benzer yarı-aromatik PA'ler, yakın zamanda metilen grubuna sahip diaminler ile tereftalik asitin polikondensasyonu ile elde edilmiştir [11]. Bu monomerlerden türetilen PA'lar PA nT olarak adlandırılır, burada n diamin içindeki metilen gruplarının sayısını belirtir. N'den 9 ile 13 arasında değişen PA'ler, iyi işlenebilirlik sergiler. Bu sentezin genel şeması Şekil 3.3'te gösterilmektedir. Görülebileceği gibi, genellikle bu malzemelerin hazırlanması için katı hal polimerizasyonu ile izlenen bir ön-polimerizasyon kullanılır.

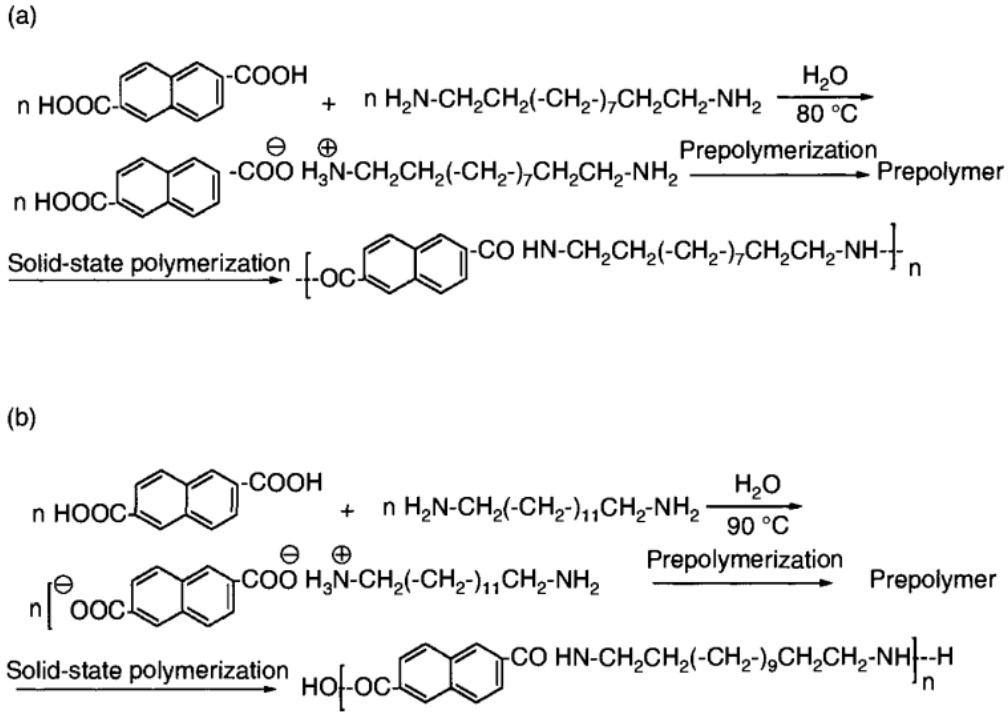


Şekil 2.6 : Uzun zincirli poliftalamidlerin sentezi

Çok sayıda metilen birimi içeren diaminler (yani 9 CH₂'den fazla grup), diasitleri siyanürlemek ve aminleştirmek suretiyle hazırlanmaktadır. İçlerinde bulunan viskozite değerleri 1.75 ila 1.93 dL/g arasındadır ve kabul edilebilir molekül ağırlığına sahip polimerler üretilir. Ayrıca, bu materyallerin su emme kapasitesi n < 9 olan PA nT'den daha düşüktür. Büyük segmentli diaminlerin hazırlanmasına ilişkin düşük ekonomik maliyet, elde edilen yarı aromatik KA'ların nihai fiyatında olumlu bir etkiye sahiptir. Diğer formülasyonlar, 2-metil-1, 5-pentandiamin ve izoftalik asit veya tereftalik asit veya hatta iki diasitten oluşan bir karışımın basamaklı polimerizasyonu ile elde edildi. Elde edilen polimerler rasgele (random) kopolimerlerdir, kimyasal formülleri Şekil 3.4'te gösterilmiştir [12]. Bu polimerlerin molekül ağırlığı 20,000 ila 30,000 aralığındadır. İki diasidin farklı molar kompozisyonunu içeren kopolimerler amorf bir davranış sergilerken, tereftalik asit içeren polimer opak bir görünüme sahiptir. Son zamanlarda, Yang ve ark. [13,14] naftalin halkasını temel kimyasal birime dahil eden yarı aromatik PA'ları sentezledi (Şekil 3.5). Bu amaçla 2,6-naftalendikarboksilik asidin 1,10-dekandiamin, 1,11-undekandiamin, 1,12-dodekandiamin veya 1,13-tridekan diamininin birleştirilmesi ile başlangıçta bir ön-polimerizasyon gerçekleştirildi, sonraki aşamada ise katı hal polimerizasyonu gerçekleştirildi. Elde edilen malzemeler için ölçülen, PA nN (burada n, diamin parçasındaki metilen birimlerinin sayısına işaret eder) olarak belirtilen viskoziteleri yaklaşık 1.8-1.9 dL/g idi. Dahası, diamin alifatik bölümünün uzunluğu ile su emiliminin azaldığı bulunmuştur.

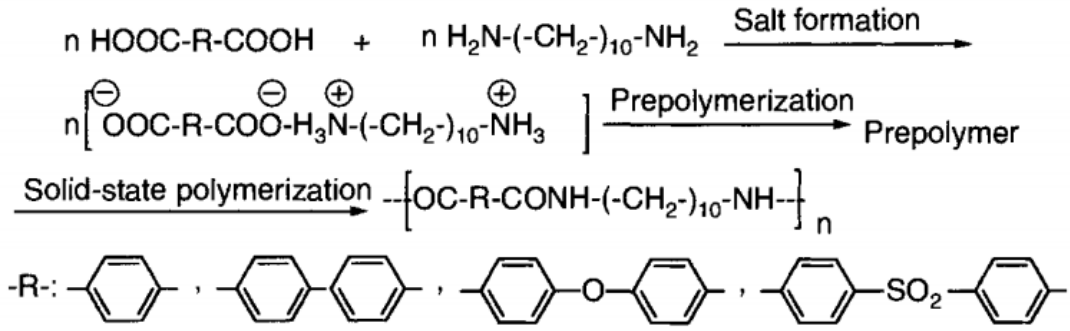


Şekil 2.7 : 2-metil-1,5-pentandiamin ve tereftalik asit (a) veya izoftalik asit (b) 'nin polimerizasyonundan türetilmiş poliftalamidlerin kimyasal yapısı.



Şekil 2.8 : 2,6-naftalimidden yarı aromatik poliamitlerin sentezi: a) PAr ve b) PAr13N.

Geliştirilmiş özelliklere sahip yarı aromatik PPA'ların elde edilmesi için farklı stratejiler kullanılmıştır. Örneğin, Wenzhi Wang ve ark., [15] asidik parçanın kimyasal yapısını değiştirerek, yani tereftalik asit, 4,4'-bifenilkarboksilik asit, 4,4'-dikarboksilik eter ve -Dikarboksidifenil sülfon kullanılarak 1,10-dekandiye dayanan polimerleri hazırladılar. (Şekil 3.6). Sentetik yol, tuz oluşumu, ön polimerizasyon ve ardından katı hal polimerizasyonu içerir. Yapısal viskoziteler 2.0 g / dL civarındaydı ve elde edilen tüm PA'lar yüksek erime sıcaklıkları (300-343 ° C) olan yarı kristalli malzemelerdir.



Şekil 2.9 : 1,10-dekandiamin ve farklı aromatik dikarboksilik asitlerden türetilmiş PPAların sentezi.

2.2.2 Poliftalamidlerin özellikleri

Yukarıda tartışıldığı gibi, PPA'lar alifatik PA'lar ve poliaramidler arasında ara polimerler olarak düşünülmelidir. Kimyasal yapı ve sentez koşulları, farklı kristal yapılarına bağlı olarak geniş bir fiziksel ve termal özelliklere sahiptir. Bu özellikler ticari PA 6T'nin alifatik PA 66 ve hem poli (p-fenilen tereftalamid) hem de poli (p-fenilen izoftalamid) tam aromatik PA'ların termik özelliklerini ve uygulamalarını karşılaştıran Tablo 3.1'de gösterilmiştir [16]. Öte yandan, nem emilimi ticari PPA'lardaki alifatik PA'lara kıyasla daha düşüktür, ancak bu avantaj teknolojik önemin diğer fiziksel özelliklerine kıyasla küçük bir etkiye sahiptir. Genel olarak, PPA'ların cam geçiş (T_g), erime noktası (T_m) ve ısıl sapma sıcaklığı (HDT), ticari alifatik poliamidlerin cam geçişinden (T_g) daha yüksektir. Tablo 3.2, alifatik PA 66 ve PA 46 ile karşılaştırıldığında iki (PA 6T/DT) hatta üç yapı taşı (PA 6T/6I/66) içeren PPA'ların termal özelliklerini ve nem emilimini listeler [17,18]. Bazı fiziksel özelliklerin, özellikle de mekanik özelliklerin iyileştirilmesi için, inorganik desteklerle PPA'ların birleştirilmesi çok sık kullanılan bir stratejidir. Cam elyaf, diğer mineral takviyeleri türleri de kullanılsa da, en çok kullanılan takviye maddesidir.

Çizelge 2.2 : Alifatik ve aromatik poliamidlerin termal özellikleri ve uygulama alanları

Poliamid	T _g (°C)	T _m (°C)	Uygulama
PA 66	65	263	Fiber, mühendislik plastikleri
PPTA ^{a)}	-	>500	Fiber, yüksek performanslı kompozit malzemeler
PMPIA ^{b)}	275	365	Isı ve yanma direnci
PA6T	-	370	Yüksek sıcaklığa dirençli fiber

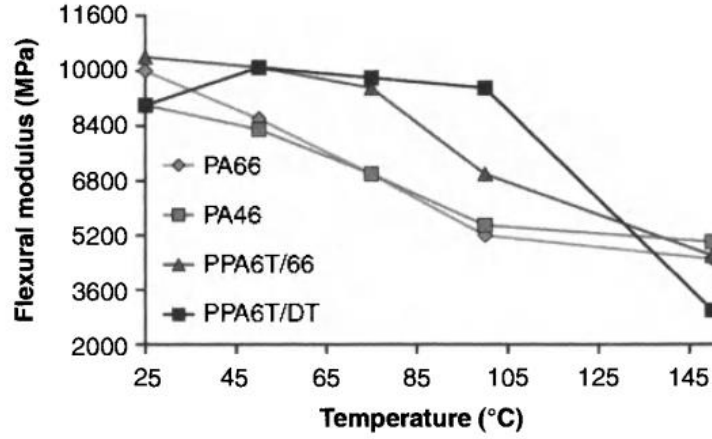
^{a)}Poli(p-fenilen tereftalamid), ^{b)}poli(p-fenilen izoftalamid)

Çizelge 2.3 : Alifatik ve aromatik poliamidlerin termal ve nem tutma özellikleri

Poliamid	T _g (°C)	T _m (°C)	HDT (°C)	Nem Absorbsiyonu ^{a)}
PA 6T/DT	140	300	264	0.5
PA 6T/6I/66	125	312	278	0.5
PA 46	80	295	290	1.5
PA66	65	263	252	1.2

^{a)}24 saat sonraki nem absorpsiyonu

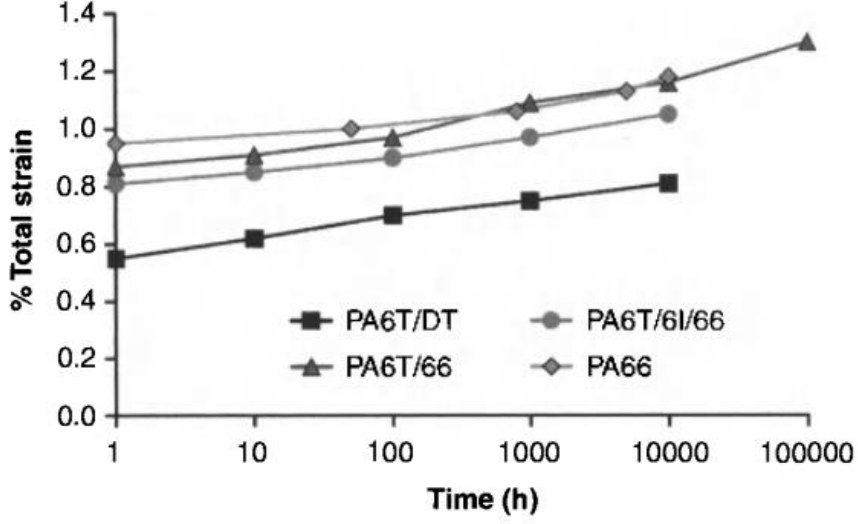
Şekil 2.10'da bu özelliklerin bazıları gösterilmektedir. Birden fazla poliamitin bükülme modülü, standart deneylerle gösterilmiştir (ör. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) kullanılarak % 30-35 cam elyafının PA'ya eklenmesi). Eğilme modülü ve eğme yükü altındaki bir test örneğinin elastik modülü (Young modülü) yaklaşık olarak ISO 178 standardı ile tanımlanmaktadır. Takviye ilavesi, kristalinite derecesine ve nem emilimine bağlı olarak mekanik özellikleri geliştirir. İkinci özellik, çevresel nemin ve/veya sulu ortamın bulunduğu bazı uygulamalar için PA 46'nın düşük performansını açıklar. Örneğin, bazı alifatik PA'lar, otomotiv uygulamaları için uygun değildir, yerini PPA'lara veya yarı-aromatik PA'lere dayanan plastiklere bırakır.



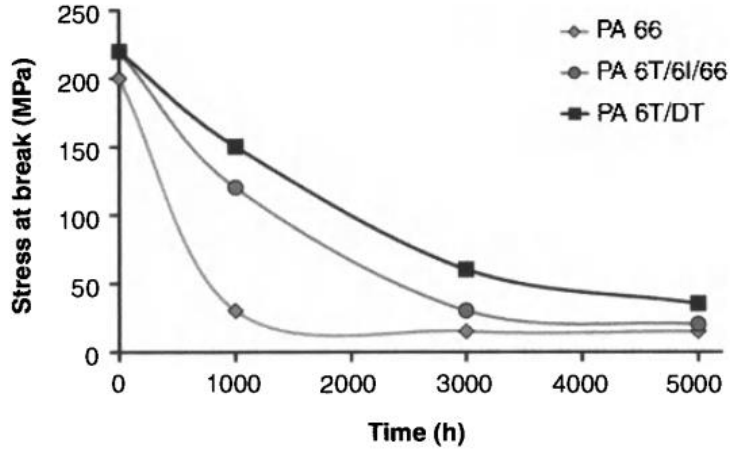
Şekil 2.10 : %30-35 cam elyaf katkılı alifatik poliamid ve poliftalamidin basma esnek modülü (ISO 178)

Sürünme (creep) aynı zamanda polimerlerin mekanik davranışlarını karakterize eden en önemli özelliklerden biridir. Sabit yük altında deformasyon, uzun zaman periyotlarında polimerik malzemeler için mekanik performansın temsili bir parametresidir. Yarı-kristalin polimerler, elastik modülün zamanına bağımlı olmalarından dolayı amorf veya camsı polimerlere göre daha sünme eğilimi gösterir [19,20]. Bu davranış, işlenmiş plastik parçaların ve bileşenlerin boyutsal stabilitesini önemli ölçüde etkiler çünkü düşük sürünmüş polimerler boyutları yüksek sürünme oranından daha uzun süre korurlar. Şekil 3.8, farklı PPA'ların DMA hızlandırılmış testlerinden elde edilen eğilme sürünme davranışını karşılaştırmaktadır. Sonuçlar 150 °C'de 28 MPa'lık bir eğilme yükü temel alınarak elde edilmiştir. Görüleceği üzere uzama, PA 6T/66 ve PA6T/6I/66'e göre PPA 6T/DT'de daha düşüktür [21].

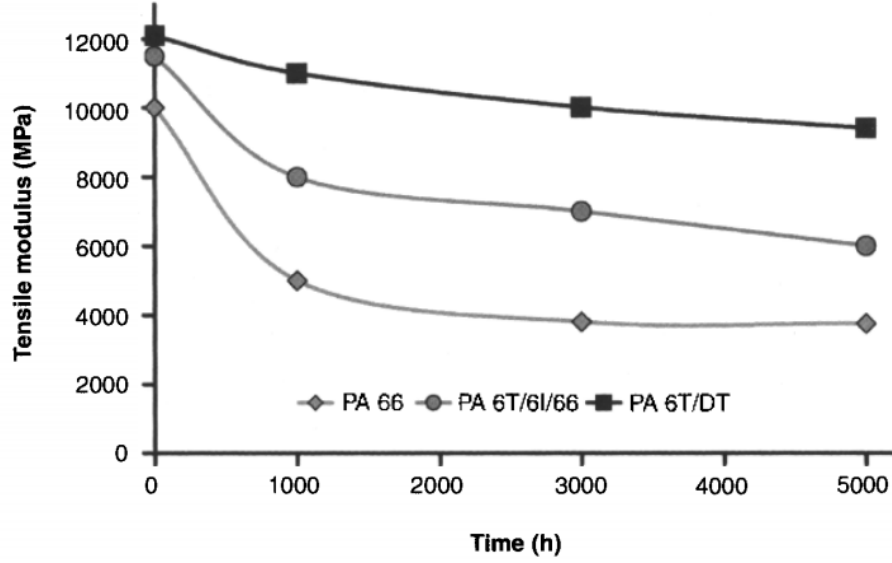
Hem kopma mukavemetinin hem de gerilme modülünün analizleri PPA'ların ve yarı aromatik PA'lerin mekanik davranışlarının geleneksel alifatik PA'lerin mekanik davranışından daha yüksek olduğunu göstermektedir (Şekil 3.9 ve 3.10) [22,23]. Büyük alifatik bölümleri içeren PPA'ların erime sıcaklığı, metilen birimleri sayısı arttıkça azalır. Örneğin, PA 10T'nin T_m değeri 313 ° C iken PA 13T'nin T_m değeri 285 ° C'dir. Cam geçiş sıcaklığı da benzer bir davranış izlemektedir, PA 10T ve PA 13T'nin T sırasıyla 133 ve 111 ° C olmaktadır.



Şekil 2.11 : 150°C’de 250 MPa altında DMA ile hızlandırılmış basma esneklik sürünmesi (creep)



Şekil 2.12 : 130 °C’de %50 soğutucu gaza maruz kalmış %30-35 cam elyaf katkılı alifatik poliamid ve poliiftalamid’in kopma mukavemeti



Şekil 2.13 : 130 °C’de %50 soğutucu gaza maruz kalmış %30-35 cam elyaf katkılı alifatik poliamid ve poliftalamidin çekme esneklik modülü

2.3 Poliamid Karışımları

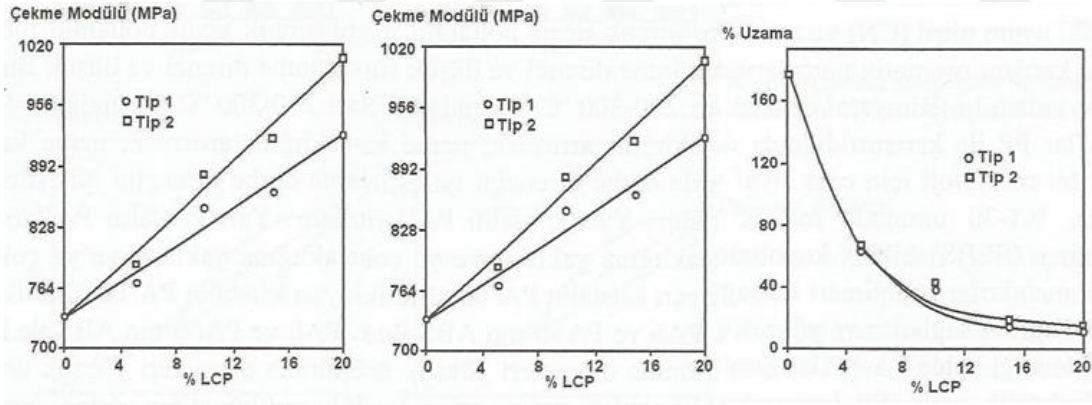
Poliamidler (PA) ya yarı kristalin veya amorfudur. Polimer zinciri alifatik, siklo alifatik ve aromatik kısımlardan oluşur. PA6 ve PA66 başta olmak üzere birçok ticari poliamid mevcuttur. Yıpranma direnci, kimyasal direnci, sürünme direnci ve düşük sürtünme katsayısına sahiptir. Bozunma sıcaklıkları 280-300 °C arasındadır. Suyu emer ve Tg si azalır. Isı ile bükülme sıcaklığını arttırmak, neme karşı duyarlılığını azaltmak ve düşük sıcaklıklarda darbe direncini iyileştirmek için çeşitli polimerlerle karışımları hazırlanır. Yarı kristalin PA’ların erime noktaları bazen onların bozunma sıcaklığına yaklaşır veya çok az işlenirler yada hiç işlenmezler. Aromatik yarı kristalin PA’lar alifatik PA’larla karıştırıldığında işlenebilirliği artar. PA6 ve PA66’nın ABS karışımları darbeye dayanıklı, kimyasal ve sürtünme dirençleri yüksek ürünler verir. ABS’nin 90 °C’ye kadar olan şekil kararlılığı stiren yerine- metil stiren kullanımı ile daha iyi iyileştirilir. İki ürün arasındaki uyum nitril (CN) ve amid (NH) grupları arasında H-bağı ile sağlanır. Bu karışım otomotiv parçalarında, elektrikli aletler ve spor malzemelerinde kullanılır. Kimyasal direnci, baskı direnci ve sertliği mükemmeldir. PA’ler PP ile karışıldığında darbe, çözücü ve nem dirençleri artar. Kararlı bir morfoloji için cam elyaf ve /veya uyumlaştırıcı gereklidir. Uyumlaşma, % 1-30 oranında maleik anhidrid fonksiyonlu stiren-etilen-bütadien-stiren (SEBS) triblok kopolimeri, etilen kopolimeri, PP, YYPE ve glisidil metakrilat kopolimeri ile sağlanır. Maleik anhidrit uyumlaştırıcılar çok iyi dağılım sağlarlar ve yüksek direnç

verirler. PP genelde 200 °C işlendiği halde PA/PP karışımları 250 °C işlenir. PP varlığı karışıma akışkanlık verir. Bu karışımlar, mekanik özellikten ziyade şekil kararlılığının gerektiği dekoratif uygulamalarda kullanılır. Bunun yanı sıra otomotiv parçalarında, pulvarizatör yuvalarındaki endüstriyel alet yuvalarında kullanılır. PA'ların çentik duyarlılığı 20-30 YYPE karışımı ile azaltılır. Bu malzemelerin yüksek darbe direncinin ve sertliğin gerektiği yağ fazları, fan kanatları, bağlantılar ve elektrikli alet gövdelerinde kullanılır.

PA 6/ABS/LCP Polimer Karışımı

PA/ABS karışımlarına sıvı kristalin polimer (LCP) ilave ederek karışımın özelliklerini ve yapılarını incelemiştir. Bu karışımlarda iki tip kalıplama koşulları denenmiştir. Birinci tipte 280 °C enjeksiyon sıcaklığı 95 °C, nozzle sıcaklığı 80 kg/cm² enjeksiyon basıncı, 30 saniyede toplam soğuma zamanı; ikinci tipte 255 °C enjeksiyon sıcaklığı, 95 °C nozzle sıcaklığı, 120 kg/cm² enjeksiyon basıncı ve soğuma zamanı uygulanmıştır.

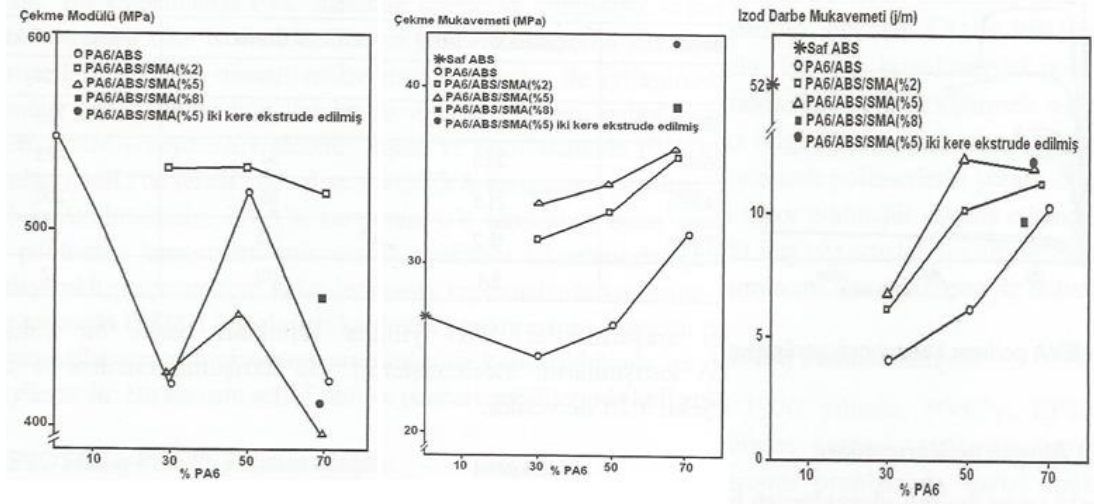
PA 6/ABS/LCP polimer alaşımının mekanik özelliklerine Tip 1 ve Tip 2'nin etkisi şekil 2.14'te verilmiştir.



Şekil 2.14 : PA 6/ ABS / LCP polimer alaşımının mekanik özelliklerine Tip 1 ve Tip2'nin etkisi

PA 6/ABS/SMA Polimer Alaşımı

PA 6/ABS uyumsuz karışımlarına SMA (stiren maleik anhidrit) ilave ederek uyumlaştırmışlar ve mekanik özelliklerini incelemiştir. SMA'in ilavesi ile darbe mukavemeti ve çekme mukavemetinin de artış göstermiştir. Şekil 2.15'te PA 6/ABS/SMA polimer alaşımının mekanik değerlerinin grafiksel gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.15 : PA 6 / ABS polimer karışına SMA'nın etkisi

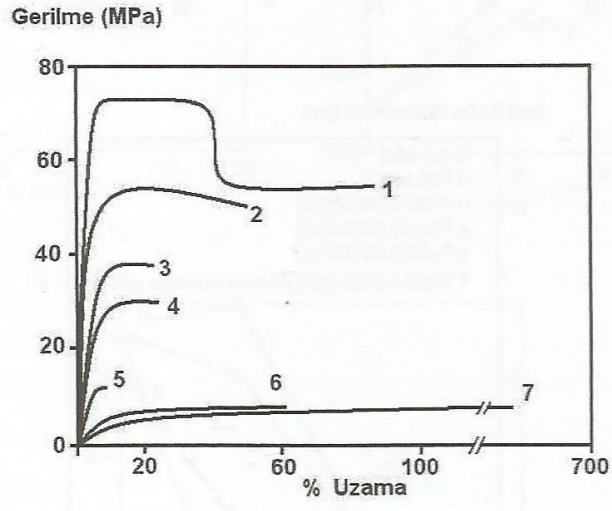
PA 6/CXA Polimer Karışımı

1995 yılında Hsiao-Ken Chuang ve Chang PA6/CXA polimer karışımının mekanik özellikleri üzerine çalışmalar yapmıştır. Burada CXA (modifiye edilmiş polietilen reçinesi) değişik oranlarda PA 6 polimerine ilave edilmiştir. Karışımın yüzde oranları ve mekanik değerleri Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4 : PA 6/CXA polimer karışımlarının mekanik özellikleri

Karışım	Çekme Muk. (Mpa)	% Uzama	Çekme Modülü (MPa)
PA 6	68,5	170	1020
PA 6/CXA (80/20)	51,5	40	786
PA 6/CXA (60/40)	33,5	30	473
PA 6/CXA(40/60)	21,5	80	260
PA 6/CXA	15,2	145	93
CXA	9,4	310	37

Aynı araştırmacılar 1985 yılında yaptıkları başka bir çalışmada PA 6/EVA karışımlarını incelemişlerdir. Bu karışımın gerilme – % uzama eğrileri Şekil 2.16'da verilmiştir.



Şekil 2.16 : PA 6/EVA karışımlarının gerilme-uzama eğrileri

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Malzemeler

Poliftalamid (PPA) ve polimamid 66 (PA 66) polimer karışımına cam elyaf takviye edilmesi ile oluşturulacak kompozit yapıda kullanılan malzemeler aşağıda belirtilmektedir. Bu bileşimde cam elyaf ve polimerin haricinde kullanılan yardımcı katkıları; ekstruzyon prosesinde iç sürtünmenin azaltılması, karıştırma işlemlerinin kolaylaştırılması, karışımın daha iyi homojenize olması ve bileşimin birbirine bağlanarak daha sağlam yapılı kompozit oluşturulması için kullanılmaktadır. Özellikle karıştırılacak olan PPA, PA 66 polimerleri ve takviye edilecek olan cam elyaf karışım yapılmadan önce uygun nem değerlerinde olmalıdır. Kompoziti oluşturan tüm bileşenler (polimerler (PPA ve PA 66), kaydırıcı, cam elyaf ve diğer proses kolaylaştırıcı katkıları) özelliklerine göre belirlenir ve hazırlık işlemleri tamamlandıktan sonra istenilen oranlarda tartılarak harmanlanır. Malzemeler uygun karıştırma işlemi yapıldıktan sonra ekstrüder prosesi ile eritilerek granül formuna getirilir. Granül formundaki bu kompozit yapı, enjeksiyon makinesi ile kalıplanarak son ürün (test plakasına) haline dönüştürülür. Test numuneleri şeklinde elde edilen cam elyaf takviyeli kompozit yapının mekanik dayanımı ve uyumlulukları uygun test cihazlarıyla (çekme- kopma, ızod darbe, DSC, HDT vs) tayin edilir.

Poliftalamid (PPA)

Bu çalışmalarda kullanılan 6I/6T kimyasal yapıdaki amorf PPA (Poliftalamid)'in özellikleri aşağıdaki çizelgede verilmektedir.

Çizelge 3.1 : Poliftalamid'in teknik özellikleri

PARAMETRELER	BİRİM	PPA (6I/6T)
Yoğunluk (23 ⁰ C)	gr/cm ³	1,18
Çekme Esneklik Modülü	N	2800
Kopma Mukavvemeti (23 ⁰ C)	N/mm ²	90
Kopmadaki Uzama (23 ⁰ C)	%	4,5
Çentikli Izod Darbe Değeri (23 ⁰ C)	kJ/m ²	7,70
Camsı Geçiş Sıcaklığı	⁰ C	133

PA 66

Çalışmalarda kullanılan yarı kristalin PA 66 polimerinin özellikleri aşağıdaki çizelgede verilmektedir.

Çizelge 3.2 : Poliamid 66'nın teknik özellikleri

PARAMETRELER	BİRİM	PPA (6I/6T)
Yoğunluk (23 °C)	gr/cm ³	1,14
Çekme Esneklik Modülü	N	2900
Kopma Mukavemeti (23°C)	N/mm ²	80
Kopmadaki Uzama (23°C)	%	50
Çentikli Izod Darbe Değeri (23°C)	kJ/m ²	5
Camsı Geçiş ve Erime Sıcaklığı	°C	$T_g= 65 - T_m=263$

Cam elyaf

Karışımında kullanılan cam elyaf; 10,5 µm filament çapına, 3 mm uzunluğa ve maksimum 0,1 nem alma kapasitesine sahiptir.

Kalsiyum stearat

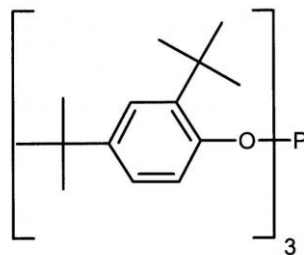
Çalışmada kullanılan iç kaydırıcı ve kalıp ayırıcı özelliği veren kalsiyum stearat, proses yardımcı bileşenidir.

Proses kolaylaştırıcı

Kullanılan proses kolaylaştırıcı, polimerin ekstrüzyonda kolay akmasını ve karışımında homojenleştirici etki sağlar.

Antioksidan (168)

Polimer karışımlarında, antioksidanlar, oksitlenmeye karşı korumak için kullanılmaktadır. Bununla birlikte yüksek sıcaklığa maruz kalması durumunda renk değişimine karşı mükemmel bir koruma sağlarlar. Antioksidan olarak kullanılan malzeme kimyasal yapısı Şekil 3.1'de verilmiştir. Bu molekül 183-187 °C erime sıcaklığına sahiptir.

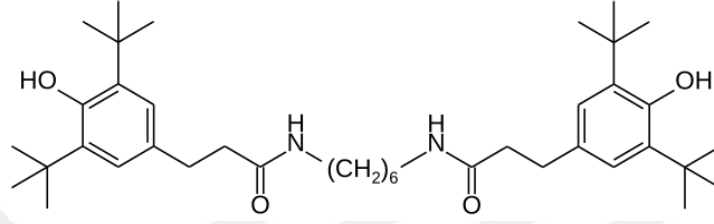


Şekil 3.1 : Antioksidanın kimyasal yapısı

Antioksidan (1098)

Özellikle PP, HDPE, LDPE ve diğer elastomerlerin birincil yalıtımında kullanılan tel ve kablo uygulamalarında son derece etkili bir antioksidandır. Polyamid elyaflarda, kalıplanmış ürünlerde ve filmlerde kullanılmaktadır. Termoplastik reçineler üzerinde mükemmel performans etkisi gösterdiği için bu formülasyonda kullanılmıştır.

Antioksidant ve ısı stabilizatörü olarak kullanılan 1098'in kimyasal yapısı Şekil 3.2'de verilmiştir. Bu molekül 155-161 °C erime derecesi özelliklerine sahiptir.



Şekil 3.2 : Antioksidanın kimyasal yapısı

3.2 Cihazlar

3.2.1 Ekstrüzyon makinesi

Numunelerin hepsi EPSAN PLASTİK firmasında bulunan COPERION marka, ikisi yandan olmak üzere toplamda beş besleme hunisine sahip, çift vidalı ve karıştırma hatveli ekstruderde gerçekleştirildi. Ekstruder makinesi Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3 : Karışımlarda kullanılan ekstrüzyon makinesi

3.2.2 Enjeksiyon makinesi

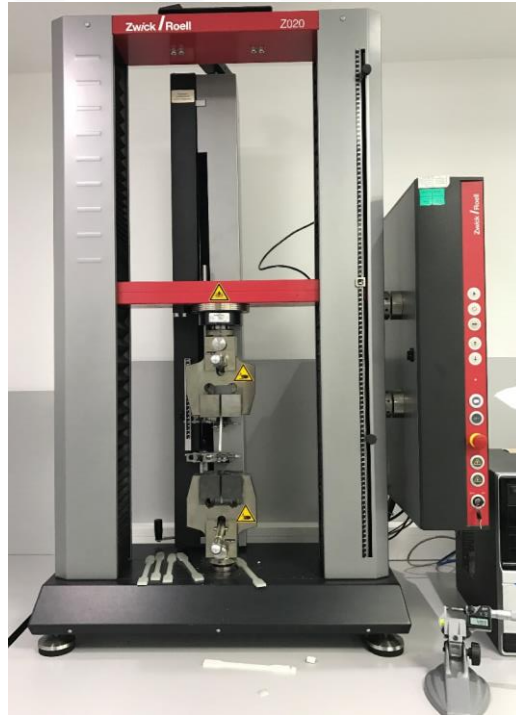
Tüm numunelerin basımı JOMWAI marka 150 ton'luk enjeksiyon makinesinde gerçekleştirildi Enjeksiyon makinesi Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4 : Enjeksiyon makinesi

3.2.3 Çekme-kopma test cihazı

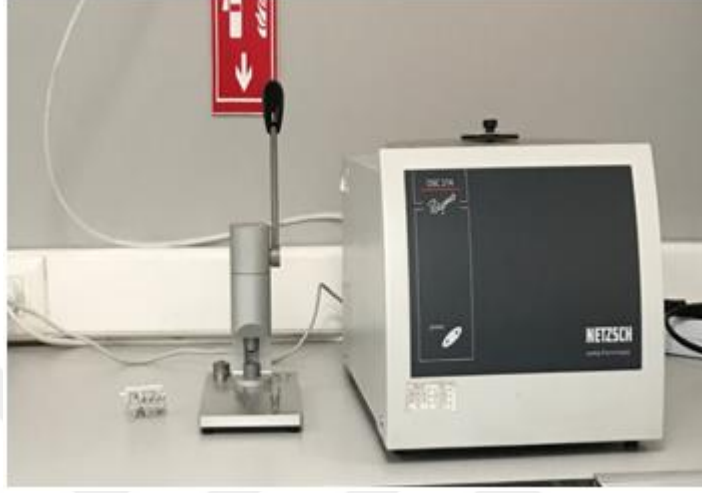
Tüm numunelere çekme-kopma testleri EPSAN Plastik A.Ş firması laboratuvarlarında bulunan Zwick/Roell marka çekme-kopma test cihazında gerçekleştirildi. Çekme-kopma test cihazı Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5 : Çekme-kopma test cihazı

3.2.4 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı

Numunelerin termal (T_g ve T_m) değerlerinin tayini için, EPSAN Plastik A.Ő de bulunan NETZSCH marka DSC test cihazı kullanıldı. DSC cihazı Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6 : DSC cihazı

3.2.5 Yoğunluk test cihazı

Ekstruder prosesi ile elde edilen cam elyaf takviyeli PPA/PA 66 /CF kompozitin granülleri yoğunluk testleri EPSAN PLASTİK firmasında bulunan yoğunluk ölçüm kitiyle gerçekleştirildi. Yoğunluk test cihazının resmi Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7 : Yoğunluk lm Cihazı

3.2.6 Isı altında deformasyon sıcaklık (HDT) ölçüm cihazı

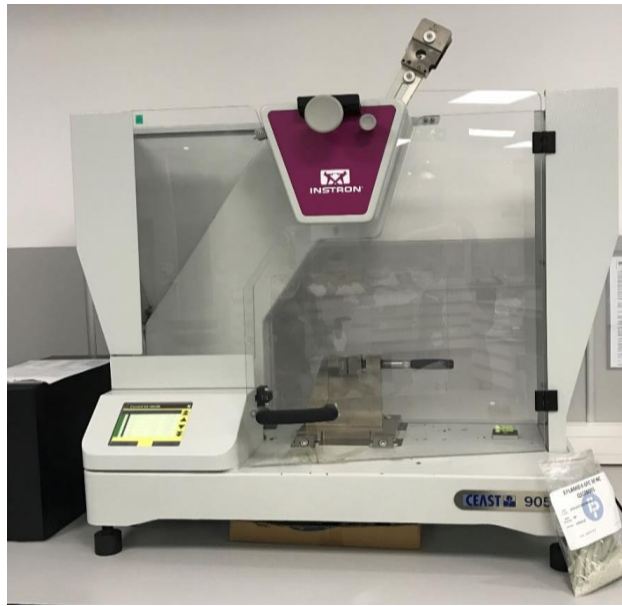
Enjeksiyon ile kalıplanmış numunelerin ısıl sapma sıcaklıkları ZWICK-ROELL Marka HDT ölçüm cihazı (Şekil 3.8) ile belirlenmiştir.



Şekil 3.8 : HDT Cihazı

3.2.7 Izod darbe cihazı

Cam elyaf takviyeli kompozitin Izod darbe değerleri, EPSAN PLASTİK Firmasında bulunan INSTRON Marka cihaz (Şekil 3.9) ile tayin edilmiştir.



Şekil 3.9 : Izod darbe cihazı

3.3 Cam Elyaf Takviyeli PPA/PA 66 Karışımlarının Hazırlanması

Cam elyaf Takviyeli PPA/PA 66 kompozitin üretimi, COPERION marka, çift vidalı ve karıştırıcı hatveli, vida çapı 26 mm olan ekstruderde gerçekleştirildi. Belirlenen karışımlar uygun oranlarda terazilerde tartıldıktan sonra, 10'ar kg olarak hazırlandı ve harmanlama yapılarak homojen şekilde karıştırıldı. Kompozit yapı, PPA ve PA 66 'nın birbiri üzerindeki etkisini kolay inceleyebilmek için cam elyaf ve yardımcı katkı oranları sabit tutularak hazırlandı. (PPA/PA 66/ CF : 5/45/50 ,12.5/37.5/50 , 20/30/50, 25 / 25/ 50).Karışım oranlarının değerleri aşağıdaki çizelge de gösterilmektedir.

Çizelge 3.3 : Cam elyaf takviyeli PPA/PA 66 karışım oranları

POLİMER – CAM ELYAF KARIŞIM ORANLARI		
P-10	PPA / PA 66 / CF	5 / 45 / 50
P-25	PPA / PA 66 / CF	12.5 / 37.5 / 50
P-40	PPA / PA 66 / CF	20 / 30 / 50
P-50	PPA / PA 66 / CF	25 / 25 / 50

Çizelge 3.4 : PPA/PA 66/ CF karışımının ekstruzyon şartları

PARAMETRELER	P-10	P-25	P-40	P-40
KOVAN 1	240 °C	240 °C	240 °C	240 °C
KOVAN 2	270 °C	270 °C	270 °C	270 °C
KOVAN 3	270 °C	270 °C	270 °C	270 °C
KOVAN 4	270 °C	270 °C	270 °C	270 °C
KOVAN 5	270 °C	270 °C	270 °C	270 °C
KOVAN 6	270 °C	270 °C	270 °C	270 °C
KOVAN 7	270 °C	270 °C	270 °C	270 °C
KOVAN 8	275 °C	275 °C	275 °C	275 °C
KOVAN 9	275 °C	275 °C	275 °C	275 °C
KOVAN 10	275 °C	275 °C	275 °C	275 °C
KAFA SICAKLIĞI	290 °C	290 °C	290 °C	290 °C
MOTOR DEVRİ/DK.	780	780	780	780
ÜRETİM HIZI (Kg/h)	30	30	30	30
YAN BESLEME DEVRİ/DK	180	180	180	180
GRANATÖR DEVRİ/DK	35	35	35	35

3.4 PPA / PA 66 /CF Karışımın Kalıplanması

Hazırlanan kompozit granüller, çekme-kopma , darbe ve HDT testlerinin yapılması için ISO 527 ve ISO 179 standardlarına uygun ölçütlerde enjeksiyon kalıplama yöntemi ile şekillendirilmiştir. Enjeksiyon şartları Çizelge 3.5'te gösterilmektedir. Şekillendirilmiş test plakalarından 5'er adet alınarak gerekli test yapılmıştır.

Çizelge 3.5 : PPA/PA 66/ CF karışımının enjeksiyonda kalıplama şartları

PARAMETRELER	P-10	P-25	P-40	P-50
KOVAN 1 (°C)	305	300	290	285
KOVAN 2 (°C)	300	295	285	280
KOVAN 3 (°C)	290	285	275	280
KOVAN 4 (°C)	280	277	270	275
ENJEKSİYON BASINCI (N)	110	110	110	110
SOĞUTMA SÜRESİ (Saniye)	20	20	20	20

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Mekanik Özellikler

4.1.1 Çekme - kopma testi sonuçları

Plastik malzemelerin mekanik özellikleri karşılaştırıldığında gerilme (σ), birim şekil değiştirme (ϵ), elastisite modülü (E), çekme dayanımı (σ_c), kopma gerilmesi (σ_k) ve yüzde kopma uzaması (KU) gibi terimler incelenmektedir. Bu terimler aşağıda kısaca özetlemekte fayda olacaktır.

Gerilme (σ): Polimerler de gerilme, birim alana etkiyen yük anlamına gelir ve aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\sigma = \frac{P}{A_0}$$

Birim Şekil Değişirme (ϵ): Malzemeye kuvvet uygulandığı zaman oluşan boy değişiminin kuvvet uygulanmadan önceki ilk boy oranı birim şekil değiştirme değerini verir.

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

Elastisite Modülü (E): Malzemenin dayanımının (mukavemetinin) ölçüsüdür. Birim uzama ile normal gerilme (çekme ya da basma gerilmesi) arasındaki doğrusal ilişkinin bir sonucu olup birim uzama başına gerilme olarak tanımlanır. Birim uzama ile normal gerilme (çekme ya da basma gerilmesi) arasındaki doğrusal ilişki şöyle tanımlanabilir:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

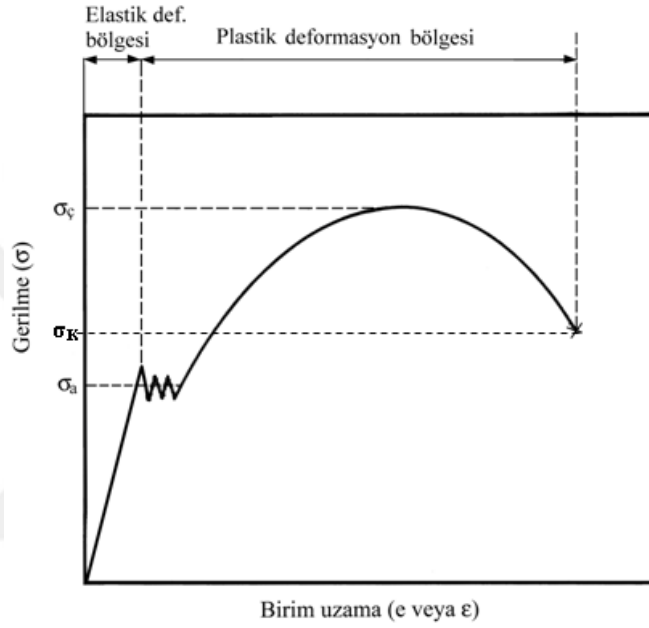
Malzemeye kuvvet uygulandığında, malzemedeki meydana gelen uzamalar elastik sınırlar içinde gerilmelerle orantılıdır. Buna “*Hooke Kanunu*” adı verilmektedir. Elastisite modülü malzemeye ait karakteristik bir özelliktir.

Çekme Dayanımı (σ_c): Bir malzemenin kopuncaya veya kırılıncaya kadar dayanabileceği en yüksek çekme gerilmesi olarak tanımlanır. Bu gerilme, çekme diyagramındaki en yüksek gerilme değeri olup, aşağıdaki formül ile bulunur.

$$\sigma_c = \frac{P_{\max}}{A_0}$$

Kopma Gerilmesi (σ_k): Numunenin koptuğu andaki gerilme değeridir.

$$\sigma_k = \frac{P_k}{A_0}$$



Şekil 4.1 : Düşük karbonlu yumuşak bir çeliğin çekme diyagramı

Yüzde Kopma Uzaması (KU): Çekme numunesinin boyunda meydana gelen en yüksek yüzde plastik uzama oranı olarak tanımlanır. Çekme deneyine tabi tutulan numunenin kopan kısımlarının bir araya getirilmesi ile son boy ölçülür ve boyda meydana gelen uzama

$$\Delta L = L_k - L_0$$

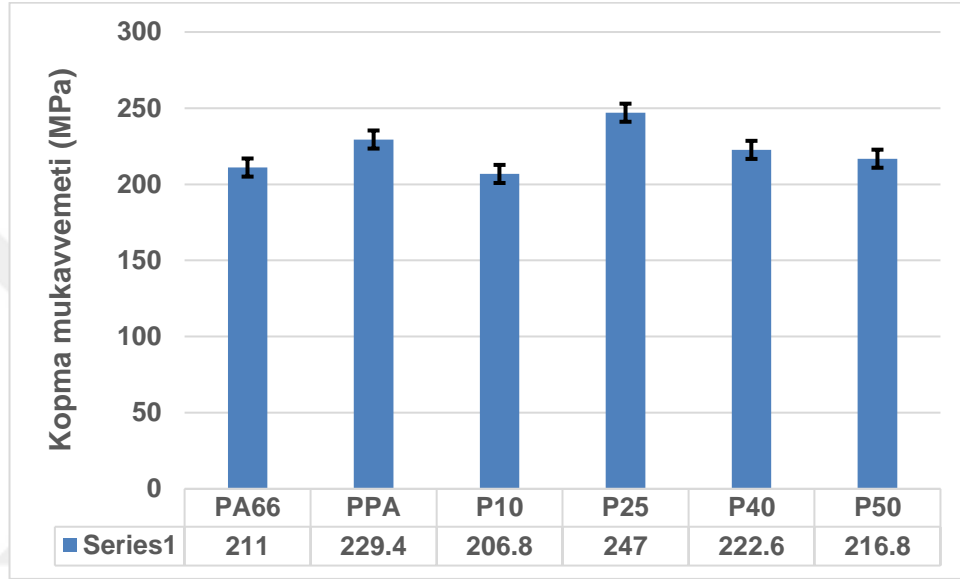
bağıntısı ile bulunur. Burada L_0 numunenin ilk ölçü uzunluğunu, L_k ise numunenin kırılma anındaki boyunu gösterir. Kopma uzaması ise;

$$KU(\%) = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100$$

bağıntısı yardımıyla belirlenir. Bu değer malzemenin sünekliğini gösterir.

Hazırlanan deneysel kompozit numunelerin çekme-kopma testleri ISO 527-2 standardına uygun olarak yapılmıştır (Şekil 4.2). Elde edilen kopma mukavemeti değerleri Çizelge 4.1 de gösterilmektedir.

Test sonuçlarına göre cam elyaf takviyeli PA 66 ile PPA ayrı ayrı karşılaştırıldığında, kompozit yapıya eklenen PPA ile kopma mukavemetinde ve elastisite modulünde artışlar gözlemlenmiştir. Fakat eklenen PPA'nın, belirli bir orandan sonraki artışı kopma mukavemetinde düşüşe sebep olmuştur.

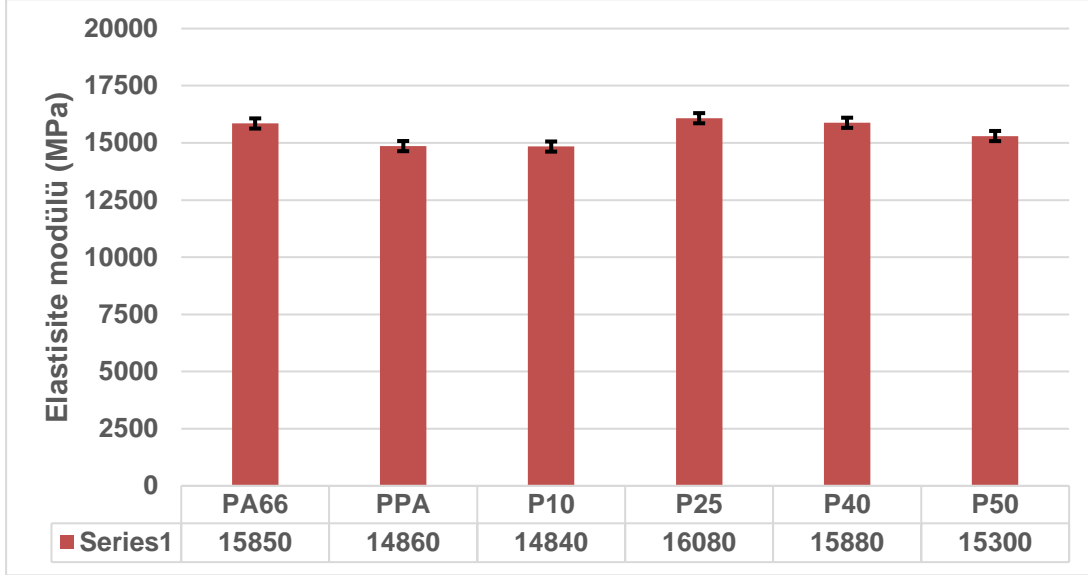


Şekil 4.2 : Deneysel gruplarının kopma mukavemet değerleri

Çizelge 4.1 : Hazırlanan deneysel gruplarının PA 66/PPA/CF oranlarına bağlı kopma mukavemetleri

DENEYLER	PA 66/PPA/CF	Kopma Mukavemeti (MPa)	Elastisite Modülü (MPa)	Kopma Uzaması (%)
PA 66	50/0/50	210	16400	2,2
PPA	0/50/50	230	15000	2,4
P-10	45/5/50	215	16200	2,3
P-25	37,5/12,5/50	247	17000	2,9
P-40	30/20/50	222	16000	2,86
P-50	25/25/50	217	15500	2,6

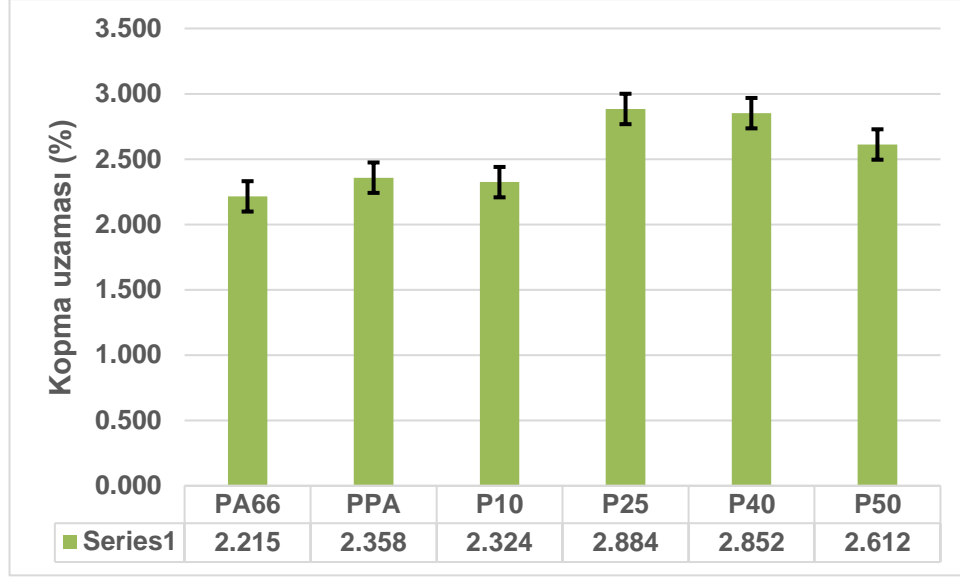
Çizelge 4.1'de deney gruplarındaki PPA miktarına bağlı değişimler görülmektedir. Tüm test sonuçları değerlendirildiğinde % 25 PPA varlığındaki kompozit yapı en yüksek mekanik mukavemet sağlarken, PPA oranının bu orandan sonraki artışı ile mukavemet değerlerinde düşüş gözlemlenmektedir.



Şekil 4.3 : Deney gruplarının elastisite modül değerleri

Elastisite modülü değerleri Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Deney gruplarında PPA oranına bağlı olarak elastisite değerleri, en düşük 15500 MPa ve en yüksek 17000 MPa olarak ölçülmüştür. Kompozit yapı için en yüksek değer %25 PPA (P-25) varlığında elde edilmiştir.

Cam elyaf takviyeli kompozit çalışma gruplarının % uzama grafiği Şekil 4.4 'te gösterilmektedir. Eklenen PPA oranına bağlı olarak % uzama özelliğinde artış gözlenmiştir.



Şekil 4.4 : Deney gruplarının kopma uzaması (%) değerleri

Kopma uzaması (%) değerlerinde görüldüğü gibi (Şekil 4.4), cam elyaf takviyeli kompozitlerin malzeme bünyesinde kullanılan PPA ile % uzama değerlerinde belirli bir noktaya kadar artış sonrasında düşüş olduğu gözlemlenmektedir.

4.1.2 Çentikli izod darbe değeri

Çizelge 4.2’de kompozit yapıya eklenen PPA ile çentikli izod darbe değerindeki değişim gösterilmiştir.

Çizelge 4.2 : Deney gruplarının Çentikli Izod Darbe dayanımındaki değişim

DENEYLER	PA 66/PPA/CF	Çentikli Izod Darbe Değeri (kJ/m²)
PPA	0/50/50	10,26
P-10	45/5/50	14,2
P-25	37,5/12,5/50	13,3
P-40	30/20/50	14,26
P-50	25/25/50	18,68
PA66	50/0/50	14,10

Yukarıda ki çizelde gösterilen değerlerde, PPA'nın çentikli izod darbe değerleri PA66'ya göre daha yüksektir. Kompozit yapıya eklenen PPA ile izod darbe değerleri artmaktadır.

4.2 Termal Özellikler

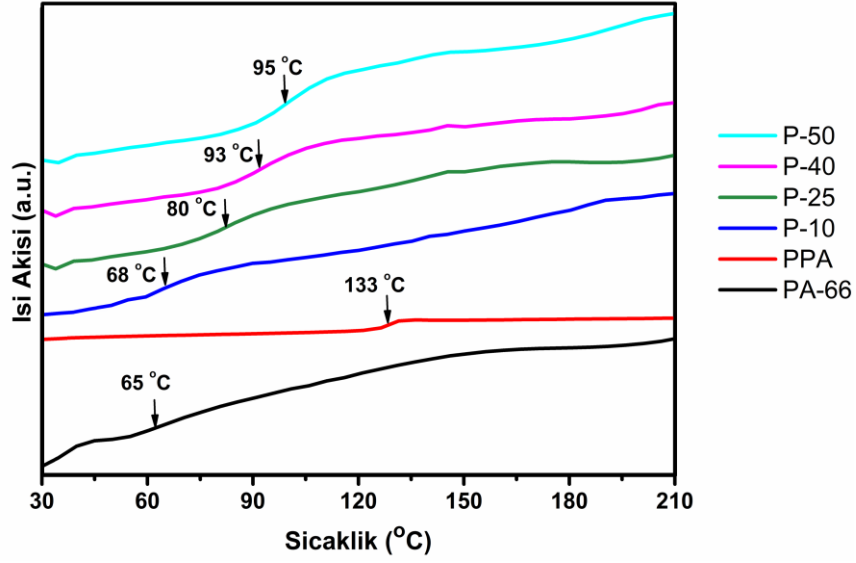
4.2.1 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) sonuçları

DSC çalışması sonucu PA66/PPA/CF karışımlarına ait sıcaklık değerleri Çizelge 4.3'te verilmektedir. DSC ölçümü için , test aralığı 20 ile 300 °C olarak belirlenmiştir. Çizelgede görüldüğü üzere farklı PPA oranları kompozit yapının T_m ve T_g sıcaklık değerlerinde değişiklik göstermiştir.

Çizelge 4.3 : Deney gruplarının ortalama camsı geçiş ve erime sıcaklığı değerleri

DENEYLER	T_g (°C)	T_m (°C)
SAF PA66	65	267
SAF PPA	133	-
P-10 (45/5/50)	68	263
P-25 (37,5/12,5/50)	80	260
P-40 (30/20/50)	93	255
P-50 (25/25/50)	95	249

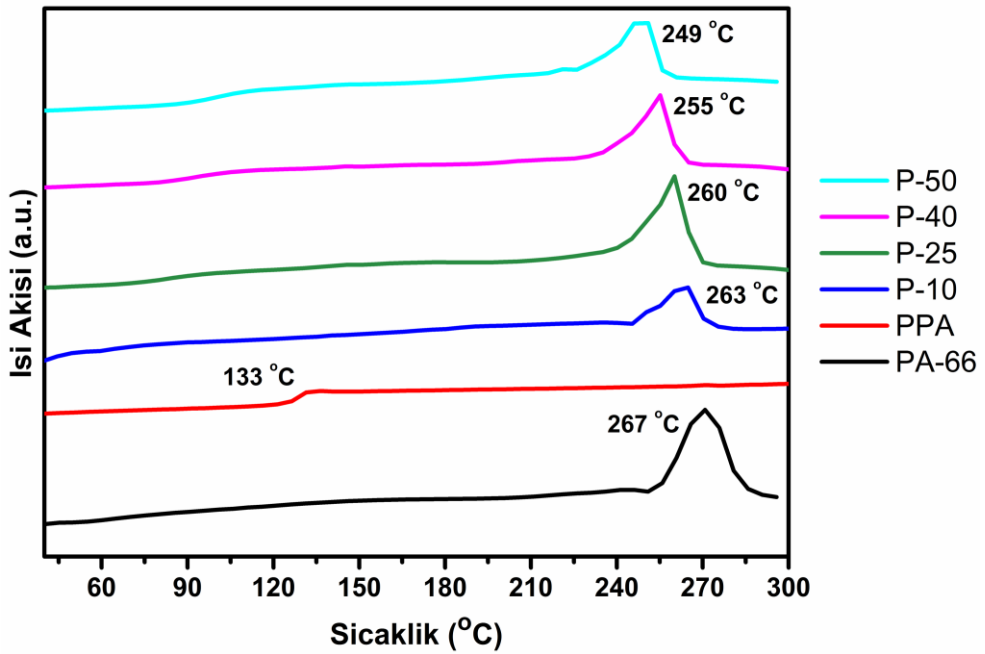
Farklı oranlarda PPA kullanımı sonucu Camsı geçiş sıcaklığı (T_g)'deki değişim Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5 : Cam elyaf takviyeli kompozit yapıdaki camsı geçiş sıcaklığı değişimi

Şekil 4.5'te görüldüğü üzere saf PA 66 65 °C'de camsı geçiş sıcaklığı gösterirken, saf PPA 133 °C'de camsı geçiş sıcaklığı göstermektedir. Cam elyaf takviyeli kompozit yapıda PPA kullanım oranının artışı ile T_g değerlerinde artış gözlemlenmiştir.

Şekil 4.6'da verilen DSC grafiklerinde cam elyaf takviyeli PA66/PPA kompozit yapının erime noktaları gösterilmektedir.



Şekil 4.6 : Cam elyaf takviyeli kompozit yapının erime sıcaklığı değerleri

PA 66 ile karıştırılan PPA'nın amorf yapıda olması ile erime sıcaklıklarında düşük miktarda bir azalma gözlemlenmiştir. Eklenen PPA aromatik poliamidler grubuna

girdiği için, artan PPA oranı ile serbest hacim miktarı artmıştır. Ayrıca transamidleşme reaksiyonu diye bilinen iki farklı poliamidin eriyik fazda karıştırıldığı zaman daha düşük fiziksel özelliklere sahip rastgele kopolimer oluşturmaktadır. Sonuç olarak elde edilen rastgele kopolimerin kristallanma özellikleri homopolimere göre daha yavaş olmasından dolayı erime noktasında düşmelere sebep olmaktadır.

4.2.2 HDT sıcaklıkları

Standart bir test çubuğunun yük altında belirli bir mesafeyi saptıracağı sıcaklık olarak tanımlanır. Kısa vadeli ısıl direnci belirlemek için kullanılır. Yüksek sıcaklıklarda hafif yükleri sürdürebilen malzemeler ile dar bir sıcaklık aralığında sertliği kaybedilen malzemeler arasında ayırım yapar. Ölçümler 120 °C/h 'de 1,8 Mpa ve 0,45 Mpa yük altında ISO 75-2/A ve ISO 75-2/B stadartına göre gerçekleştirilmiştir. HDT/A ve HDT/B sonuçları Çizelge 4.4'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.4 : Deney gruplarının HDT sıcaklıkları

DENEYLER	PA 66/PPA/CF	HDT Sıcaklığı (°C)
PPA	0/50/50	A: 116, B:128
P-10	45/5/50	A:215, B:240
P-25	37,5/12,5/50	A:228, B: 252
P-40	30/20/50	A:192, B:231
P-50	25/25/50	A: 82, B: 71
PA66	50/0/50	A:245, B:250

4.2.3 Kül testi (katkı tayini) ve yoğunluk

Cam elyaf takviyeli kompozit yapının Katkı oranı ve yoğunluk değerleri Çizelge 4.5'te gösterilmektedir. Daldırma Metodu ile ISO 1183 standardına uygun olarak yoğunluk değeri tayini yapılmıştır. Kompozit yapıdaki cam elyaf oranını ise ISO 3451 standardı uygulanarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.5 : Deney gruplarının yoğunluk değeri ve katkı oranları

DENEYLER	PA 66/PPA/CF	Katkı Oranı	Yoğunluk (g/cm³)
PPA	0/50/50	49,91	1,63
P-10	45/5/50	49,8	1,58
P-25	37,5/12,5/50	49,7	1,58
P-40	30/20/50	49,73	1,57
P-50	25/25/50	49,67	1,58
PA66	50/0/50	50,2	1,57

Çizelge 4.5'te görüldüğü üzere kompozit yapıya eklenen PPA'nın yoğunluk değeri PA 66'ya göre daha yüksektir.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kompozit yapıya farklı oranlarda PPA eklenmesi ile farklı camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve farklı erime sıcaklığı (T_m) eğrileri DSC yardımı ile elde edilmiştir. Her bir kompozit yapı için DSC grafikleri incelendiğinde, tek bir T_g ve T_m değeri gözlemlenmektedir. Bu sonuçlar farklı PPA oranlarında hazırlanan cam elyaf katkılı kompozit blendinin homojen karıştığını göstermektedir. Ayrıca erime sıcaklıklarında artan PPA miktarına göre bir düşme gözlemlenmiştir. Literatürdeki bilgiler ışığında bu düşmenin sebebi transamidleşme tepkime olduğu söylenebilir.

Bununla birlikte kompozit yapının mekanik özelliklerini incelemek için hazırlanan her bir karışımdan beşer adet deney çubuğuna çekme-kopma ve darbe testi uygulanmıştır. Malzemenin kopma mukavemeti, çekme-esneklik modülü, kopma uzaması ve izod darbe dayanımı (çentikli) incelendiğinde, blende eklenen PPA oranı ile bu değerlerde artış olduğu tespit edilmiştir. Cam elyaf takviyeli polimer kompozit yapıların mekanik özellikleri karşılaştırıldığında mukavemeti en yüksek olan karışımın P-25 deneysel kompozit olduğu belirlenmiştir.

Tüm bunların yanında malzemenin yük altında deformasyon sıcaklığı da HDT test cihazı ile ölçülmüştür. Farklı oranlarda PPA içeren her bir deney grubunun HDT sıcaklıkları karşılaştırıldığında, P-25 deneysel kompozit en yüksek sıcaklık değerini vermektedir.

Kompozit malzemelerin yoğunluk değerleri karşılaştırıldığında PPA'nın farklı oranlarda eklenmesi belirgin bir değişime sebep olmamıştır.



KAYNAKLAR

- [1] **Taşdemir M.**, 2013: Polimer Karışımlar ve uygulamaları, Seçkin Yayıncılık
- [2] **Kaya F.**, 2005: Plastikler ve katkı maddeleri, Birsen Yayınevi.
- [3] **Blinne G., Baierweck P., Götz W., Kopietz M., Kunststoffe.**, 1989: Vol. 79, p. 814,.
- [4] **Marks D.N.**, 1993: Process for making partially aromatic polyamides containing 2-methylpentamethylenediamine units, US Patent 5270437, assigned to E. I.Dupont de Nemours and Company, December 14.
- [5] **Kuze K., Miwa S.**, Synthesis of Polyamide Having Aromatic Ring in Main Chain III. The Formation of Imino Linkage in the Preparation of Polyamide, Kobunshi Kagaku., 1968: Vol. 25, p. 318.
- [6] **Chapman R.D., Holmer D.A., Pickett O.A., Saunders J.H.**, 1976: Fiber-forming 6TA/6IA copolymers, U.S. Patent 3941755, assigned to Monsanto Co., March 2.
- [7] **Chapman R.D., Holmer D.A., Pickett O.A., Saunders J.H.**, 1977: Dimensionally stable 6TA/6IA fibers, U.S. Patent 4022756, assigned to Monsanto Co., May 10.
- [8] **Chapman R.D., Holmer D.A., Pickett O.A., Saunders J.H., Lea K.R.**, 1981: Relationships Between Chemical Structure and Properties of Fibers from Certain Partially Aromatic Polyamides, Textile Research Journal, Vol. 51, p. 56.
- [9] **Pipper G., Schmidt F., Theysohn R., Riegger S., Heil E., Fischer H., Thomas R., Matthies P.**, 1985: Continuous preparation of nylon from aqueous salt solution in precondensation zone having baffles, US Patent 4540772, assigned to BASF Aktiengesellschaft, September 10.
- [10] **Richardson J.A., Poppe W., Bolton B.A., Paschke E.E.**, 1989: Polycondensation process with mean dispersion residence time, US Patent 4831108, assigned to Amoco Corp., May 16.
- [11] **Wang W., Wang X., Li R., Liu B., Wang E., Zhang Y.**, 2009: Environment-friendly synthesis of long chain semiaromatic polyamides with high heat resistance, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 114, p. 2036.
- [12] **Choe S., Brulé B., Bisconti L., Halary J.L., Monnerie L.**, 1999: On the viscoelastic and plastic behavior of semiaromatic polyamides, Journal of Polymer Science Part B, Polymer Physics, Vol. 37, p. 1131.
- [13] **Yang S., Fu P., Liu M., Wang Y., Zhao Q.**, 2010: Synthesis of polyundecamethylene 2,6-naphthalamide as semiaromatic polyamide-containing naphthalene ring, Journal of Applied Polymer Science, Vol.118, p. 1094.
- [14] **Yang S., Fu P., Liu M., Wang Y., Zhang YC., Zhao Q.**, 2010: Synthesis, characterization of polytridecamethylene 2,6-naphthalamide as semiaromatic polyamide containing naphthalene-ring, EXPRESS Polymer Letters, Vol. 4, p. 442.
- [15] **Wang W., Zhang Y.**, 2010: Synthesis of semiaromatic polyamides based on decanediamine, Chinese Journal Polymer Science, Vol. 28, p. 467,.

- [16] **Trigo-López M., Estévez P., San-José N., Gómez-Valdemoro A., Garcia EC., Sema E, de la Pena J.L., Garcia J.M.,** 2009: Recent Patents on Materials. Science, Vol. 2, p. 190.
- [17] **Ferrito S.,** 1996: "An Analytical Approach Toward Monitoring Degradation in Engineering Thermoplastic Materials Used for Electrical Applications", Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, p. 833,.
- [18] ASTM International, "Standard Specification for Polyphthalamide (PPA) Injections Molding Materials", D5336-03, 2003.
- [19] **Birley A., Haworth B., Batchelor J.,** 1991: Physics of Plastics: Processing, Properties and Material Engineering, New York, Hanser Publishers.
- [20] **Eaton E., Boon W., Smith C.,** 2001: "A Chemical Base for Engine Coolant /Antifreeze with Improved Thermal Stability Properties", SAE Technical Paper Series [2001-01-1182].
- [21] **Keating M.Y., Malone L., Saunders W.,** 2002: Annealing effect on semi-crystalline materials in creep behavior, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 69, p. 37.
- [22] **Gallini J.,** 2005: "Polyamides, Aromatic" in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, New York, John Wiley & Sons.
- [23] **Garret D., Owens G.,** 1995: "Polyphthalamide Resins for Use as Automotive Engine Coolant Components", SAE Technical Paper Series 950192.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: İrem Nehir YILMAZ

Doğum Yeri ve Tarihi: Muğla - 17.11.1992

Adres: Bahçelievler Mah. Ulubay Sok. Eryapi Koop. D Blok No: 13 D: 7 Merkez-
Yalova

E-Posta: iremnehiryilmaz@gmail.com

Lisans: Yalova Üniversitesi - Polimer Mühendisliği

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Yılmaz İ. N., Tasdelen, M. A., Cam Elyaf Katkılı Poliamit 66/Poliftalamit Karışımlarının Hazırlanması ve Otomotiv Sektöründe Kullanımı. *6. Ulusal Fiziksel Kimya Kongresi*, 15-18 Mayıs 2016, Zonguldak, Türkiye.

