

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBON ELYAF TAKVİYELİ POLİ(LAKTİK ASİT)/
POLİKARBONAT KOMPOZİTLERİN ISIL, YANMA VE
MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

SEDA HAZER

KOCAELİ 2018

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

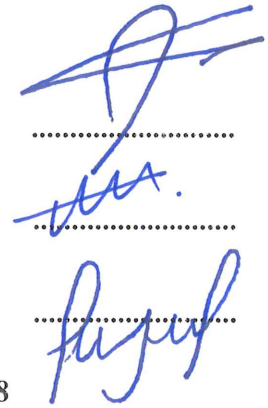
YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBON ELYAF TAKVİYELİ POLİ(LAKTİK ASİT)/
POLİKARBONAT KOMPOZİTLERİN ISIL, YANMA VE
MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

SEDA HAZER

Doç. Dr. Ayşe AYTAÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet KODAL
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi
Doç. Dr. Serkan EMİK
Jüri Üyesi, İstanbul Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih: 10.07.2018



ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çalışmam sırasında beni yönlendiren ve desteğini her zaman hissettiğim danışmanım Sayın Doç. Dr. Ayşe Aytaç’a,

Bu çalışmaya 116M101 No’lu TÜBİTAK 1001 projesi kapsamında sağladığı destek için, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu’na,
Tüm bölüm hocalarıma,

Birlikte çalıştığım proje arkadaşım Meral Çoban’a,
Başta sevgili annem, sevgili babam ve canım ablam olmak üzere bana kendimi her zaman şanslı hissettiren CANIM AİLEM’e,

Sonsuz Teşekkürler...

Haziran – 2018

Seda HAZER

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER.....	3
1.1. Kompozit Malzemeler.....	3
1.2. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması.....	3
1.2.1. Parçacık takviyeli kompozitler.....	3
1.2.2. Tabakalı kompozitler	4
1.2.3. Karma (Hibrid) kompozitler	4
1.3. Kompozit Malzemelerde Kullanılan Matris Çeşitleri	4
1.3.1. Seramik matrisler	5
1.3.2. Metal matrisler	5
1.3.3. Polimer matrisler.....	6
1.4. Polilaktik Asit (PLA)	9
1.4.1. Laktik Asit.....	9
1.4.2. Poli(laktik asit).....	9
1.5. Polikarbonat (PC).....	15
1.6. Takviye Olarak Kullanılan Elyaf Türleri	20
1.6.1. Cam elyaf	20
1.6.2. Karbon elyaf (KE).....	23
1.7. Polimer Kompozitlerin Üretim Yöntemleri	31
1.7.1. Ekstrüzyon	31
1.7.2. Enjeksiyon.....	35
1.7.3. Basınçlı kalıplama.....	35
1.8. Kompozitlerin Karakterizasyon Yöntemleri	36
1.8.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre	36
1.8.2. Termo-gravimetrik analiz (TGA).....	37
1.8.3. Çekme testi.....	38
1.8.4. Dinamik mekanik analiz (DMA)	41
1.8.5. Yanma özelliklerinin karakterizasyonu.....	43
1.8.5.1. Limit oksijen indeksi (LOI)	44
1.8.5.2. Konik kalorimetre	44
1.8.6. Morfolojik karakterizasyon.....	46
1.9. Literatür Özeti	47
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	49
2.1. Malzemeler.....	50
2.2. Yöntem	51
2.2.1. Örneklerin hazırlanması	51

2.2.2. Karakterizasyon.....	54
2.2.2.1. Isıl karakterizasyon.....	54
2.2.2.2. Mekanik Karakterizasyon.....	55
2.2.2.3. Yanma özelliklerinin karakterizasyonu	58
2.2.2.4. Morfolojik karakterizasyon	59
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	60
3.1. PLA/PC Karışımlarının Karakterizasyonu	60
3.1.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	60
3.1.2. Çekme testi.....	61
3.2. Kompozitlerin Karakterizasyonu	63
3.2.1. Isıl karakterizasyon	63
3.2.1.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	63
3.2.1.2. Termo-gravimetrik analiz (TGA)	64
3.2.2. Mekanik karakterizasyon	65
3.2.2.1. Çekme testi	65
3.2.2.2. Dinamik mekanik analiz (DMA)	68
3.2.3. Yanma özelliklerinin karakterizasyonu.....	71
3.2.3.1. Limit oksijen indeks (LOI)	71
3.2.3.2. Konik Kalorimetre	72
3.2.4. Morfolojik karakterizasyon.....	76
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	79
KAYNAKLAR	81
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER	87
ÖZGEÇMİŞ	89

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Kompozit malzemelerin sınıflandırılması	4
Şekil 1.2.	Kompozit malzemelerde matris	5
Şekil 1.3.	Polimerik matrislerin kullanım sıcaklıkları	7
Şekil 1.4.	Polimerik matrislerin çekme dayanımları	8
Şekil 1.5.	Hammaddeden polilaktide akış şeması	10
Şekil 1.6.	PLA'nın bozunması.....	11
Şekil 1.7.	PLA'nın yapısal formülü.....	11
Şekil 1.8.	PLLA kristal yapısı	12
Şekil 1.9.	PK ve HAP yoluyla PLA üretim şeması	13
Şekil 1.10.	PLA'nın polikondenzasyon polimerizasyonu	13
Şekil 1.11.	Laktit birimlerinin halka açılması polimerizasyonu	14
Şekil 1.12.	Bisfenol A - Polikarbonat yapısı	15
Şekil 1.13.	İki PC türünün kimyasal yapıları	17
Şekil 1.14.	PC sentez yöntemleri.....	19
Şekil 1.15.	PAN temelli ve zift temelli karbon elyaf	25
Şekil 1.16.	Karbon elyafların temel yapısal	29
Şekil 1.17.	Çekme dayanımı ve elastik modülü üzerine	30
Şekil 1.18.	Tek vidalı ekstrüderin şematik gösterimi	32
Şekil 1.19.	Farklı tasarımlara sahip	33
Şekil 1.20.	Aynı ve zıt yönde dönen.....	33
Şekil 1.21.	Ters yönde dönen vidalar	34
Şekil 1.22.	Konik çift vidalı ekstrüder.....	34
Şekil 1.23.	Enjeksiyonla kalıplama makinesi.....	35
Şekil 1.24.	Basınçlı kalıplama yöntemi	36
Şekil 1.25.	DSC cihazının çalışma mekanizması	37
Şekil 1.26.	DSC termografındaki ısı geçişler	37
Şekil 1.27.	Termo-gravimetrik analiz.....	38
Şekil 1.28.	Çekme testi cihazı basit gösterimi.....	39
Şekil 1.29.	Tipik bir termoplastik polimer gerilim-gerinim eğrisi	40
Şekil 1.30.	DMA cihazı	41
Şekil 1.31.	DMA cihazından elde edilen kuvvet- deformasyon.....	42
Şekil 1.32.	DMA cihazında ısı geçişlerin belirlenmesi	43
Şekil 1.33.	LOI cihazı.....	44
Şekil 1.34.	Konik kalorimetre cihazı	45
Şekil 1.35.	SEM cihazının bölümleri ve çalışma	47
Şekil 2.1.	Çift vidalı, dikey mini	53
Şekil 2.2.	Mini enjeksiyon kalıplama cihazı	53
Şekil 2.3.	DSC cihazı.....	54
Şekil 2.4.	TGA cihazı	55
Şekil 2.5.	Saf polimerler ve 90PLA10PC.....	56
Şekil 2.6.	Saf polimerler ve 90PLA10PC karışım ve kompozit numunelerinin fotoğrafları	56
Şekil 2.7.	Çekme cihazı	57

Şekil 2.8.	DMA cihazı	57
Şekil 2.9.	LOI cihazı.....	58
Şekil 2.10.	Konik kalorimetre numune fotoğrafları	59
Şekil 2.11.	SEM cihazı	59
Şekil 3.1.	Farklı PLA/PC oranlarına sahip karışımların çekme dayanım grafiği	62
Şekil 3.2.	Farklı PLA/PC oranlarına sahip karışımların uzama grafiği.....	63
Şekil 3.3.	90PLA10PC karışımı ve kompozitlerinin kopma sonuçları	66
Şekil 3.4.	50PLA/50PC karışımı ve kompozitlerinin kopma sonuçları	66
Şekil 3.5.	90PLA10PC karışımı ve kompozitlerinin kopma uzama sonuçları	67
Şekil 3.6.	50PLA50PC matrisli karışım ve kompozitlerin kopma uzama sonuçları	68
Şekil 3.7.	90PLA/10PC karışımı ve kompozitlerinin depolama modülü grafikleri	69
Şekil 3.8.	50PLA/50PC karışımı ve kompozitlerinin depolama modülü grafikleri	69
Şekil 3.9.	90PLA/10PC karışımı ve kompozitlerinin tanδ grafikleri	70
Şekil 3.10.	50PLA/50PC karışımı ve kompozitlerinin tanδ grafikleri	71
Şekil 3.11.	90PLA10PC karışımı ve kompozitlerinin HRR sonuçları	73
Şekil 3.12.	90PLA10PC karışımı ve kompozitlerinin THR sonuçları	74
Şekil 3.13.	50PLA50PC karışımı ve kompozitlerinin HRR sonuçları	74
Şekil 3.14.	50PLA50PC karışımı ve kompozitlerinin THR sonuçları	75
Şekil 3.15.	Konik kalorimetre testi.....	76
Şekil 3.16.	90PLA10PC karışımı ve kompozitlerinin SEM görüntüleri	77
Şekil 3.17.	50PLA50PC karışımı ve kompozitlerinin SEM görüntüleri	78

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. PC'nin özellikleri	16
Tablo 1.2. Farklı cam elyaf türlerine ait özellikler	22
Tablo 1.3. Ticari karbon elyaf türlerinden bazıları ve özellikleri	25
Tablo 1.4. Yüzey oksidasyon ve kaplama işleminin karbon elyaf özelliklerine etkisi	28
Tablo 2.1. PLA özellikleri	50
Tablo 2.2. PC özellikleri	51
Tablo 2.3. Hazırlanan karışımların oranları	52
Tablo 2.4. Karışım ve kompozitlerin karışım oranları	52
Tablo 3.1. Farklı PLA/PC oranlarına sahip karışımların DSC sonuçları	61
Tablo 3.2. Saf polimerler, PLA/PC karışımları ve kompozitlerinin DSC sonuçları	63
Tablo 3.3. Saf Polimerler, PLA/PC karışımları ve kompozitlerinin TGA sonuçları	64
Tablo 3.4. Saf Polimerler, PLA/PC karışımları ve kompozitlerinin LOI sonuçları	72
Tablo 3.5. Konik kalorimetre sonuçları	73

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ΔH	: Entalpi Değişimi, (cal)
T_m	: Erime Sıcaklığı, ($^{\circ}C$)
T_g	: Camı Geçiş Sıcaklığı, ($^{\circ}C$)
T_c	: Kristallenme Sıcaklığı, ($^{\circ}C$)
μm	: Mikrometre

Kısaltmalar

ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu)
CF	: Carbon Fiber (Karbon Elyaf)
DMA	: Dynamic Mechanical Analysis (Dinamik Mekanik Analiz)
DSC	: Differential Scanning Calorimeter (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
GPa	: Gigapascal
HRR	: Heat Release Rate (Isı Salınım Hızı)
ISO	: International Standard Organization (Uluslararası Standart Organizasyonu)
KE	: Karbon Elyaf
kN	: Kilo Newton
LOI	: Limiting Oxygen Index (Limit Oksijen İndeks)
MPa	: Megapascal
PC	: Polycarbonate (Polikarbonat)
PE	: Polietilen
PEEK	: Poli(eter eter keton)
pHRR	: Peak Heat Release Rate (Maksimum Isı Salınım Hızı)
PLA	: Poli(laktik asit)
PMMA	: Poli(metil metakrilat)
PTFE	: Poli(tetra flor etilen)
RPM	: Revolution per minute (devir)
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TGA	: Termo-Gravimetrik Analiz
THR	: Total Heat Release Rate (Toplam Isı Salınımı)

KARBON ELYAF KATKILI POLİ(LAKTİK ASİT)/POLİKARBONAT KOMPOZİTLERİN ISIL, YANMA VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Petrol bazlı polimerlerin yaygınlaşmasıyla çevreye olumsuz etkileri de artmaktadır. Son yıllarda bu sorunların çözümü için yenilenebilir kaynaklardan üretilen biyo-bozunur polimerlerin kullanımı ön plana çıkmaktadır.

Biyo-bozunur polimerler arasında Poli(laktikasit)(PLA), gösterdiği mekanik özelliklerin yanında, gaz geçirgenliği, biyo-uyumluluğu ve saydamlığıyla otomotiv, elektrik gibi çeşitli uygulamalarda da diğer polimerlerin yerini almaktadır. Bu üstünlüklerinin yanında düşük tokluk ve kolay alevlenme PLA'nın farklı alanlarda kullanımını sınırlamaktadır. PLA'nın tokluğu, plastikleştirici eklenmesi ya da Polikarbonat (PC) gibi diğer polimerlerle karışım oluşturularak artırılabilir.

PC gösterdiği yüksek ısıl kararlılık, kolay işlenebilirlik, tokluk ve yüksek çekme dayanımı gibi özelliklerden dolayı sık kullanılan mühendislik plastiğidir.

PLA'nın sahip olduğu özellikler ile PC'nin gösterdiği yüksek tokluk gibi iyi mekanik özellikleri, PLA/PC karışımında birleştirilebilir. Ancak bu karışım bileşenleri birbirleriyle uyumlu olmadığı için elde edilen karışımın mekanik özellikleri, beklenenden düşük olmaktadır. Azalan mekanik özelliklerin geliştirilmesi için sentetik elyaf takviyesi sık kullanılan bir yöntem olmasına karşın literatür incelendiğinde, PLA/PC karışımının karbon elyaf (KE) ile güçlendirildiği bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmada, farklı oranlarda hazırlanan PLA/PC karışımları incelenmiş, PLA/PC karışımının düşen mekanik özellikleri, karbon elyaf (KE) takviyesi ile geliştirilmiştir. PLA/PC karışımları ve %5-10-15-30 KE içeren kompozitler ekstrüzyon ve enjeksiyon yöntemleriyle üretilmiştir. Kullanılan karbon elyafın kompozitlere etkisi mekanik, ısıl ve morfolojik testler ile belirlenmiştir. Kullanım alanları gereği bu kompozitlerin mekanik özellikleri kadar yanma özellikleri de önemlidir. Bu nedenle, kompozitlerin yanma özellikleri sınırlayıcı oksijen indeksi (Limiting Oxygen Index) ve ısı salınımı testleri (Heat Release Rate) ile belirlenmiştir. Matris seçiminde 50PLA50PC matrisinin 90PLA10PC matrisine göre daha iyi sonuçlar verdiği, karbon elyaf takviyesinin kompozitlerin kopma dayanımlarını artırdığı, yanma geciktiriciliğine katkı sağladığı sonuçlarına ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Alev Dayanımı, Karbon Elyaf, PLA/PC Karışım, Polikarbonat, Poli(laktik asit).

INVESTIGATION OF THERMAL, BURNING AND MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON FIBER REINFORCED POLY(LACTIC ACID)/POLYCARBONATE COMPOSITES

ABSTRACT

Petroleum-based polymers have negative effects on environment. Recently, biodegradable polymers from renewable sources have been prominent for solutions. In addition, PLA quickly takes the place of other polymers in a wide of applications such as automotive and electrical due to gas permeability, biocompatibility and transparency. Besides, low toughness and easy flammability limit the use of PLA in different areas. The toughness of PLA can be improved by plasticizer or blending with other polymers such as polycarbonate (PC).

On the other hand, polycarbonate (PC) which has high thermal stability, toughness, easy processability and high tensile strength, has been widely used engineering plastic.

Good mechanical properties of PLA and the PC's good features can be combined in the PLA/PC blend. However, the mechanical properties of the resulting blend are lower than expected due to the incompatibility. Although synthetic fiber reinforcement is a commonly used method for the development of decreasing mechanical properties, no study has been found for the carbon fiber reinforced PLA/PC blend when the literature is reviewed.

In this work, the mechanical properties of PLA/PC blend have been improved with carbon fiber (CF) by adding 5-10-15-30%. PLA/PC blends and composites were produced by extrusion and injection molding methods. The effect of the carbon fiber on PLA/PC composites was determined by mechanical, thermal and morphological tests. The combustion characteristics of the composites were determined by limiting oxygen index (LOI) and heat release tests (HRR). 50PLA50PC blend gave generally better results than 90PLA10PC blend. CF increased tensile strength values, contributed flame resistancy properties, no effect on thermal properties.

Keywords: Flame Resistance, Carbon Fiber, PLA/PC Blend, Polycarbonate, Poly(lactic acid).

GİRİŞ

Gelişen teknolojiyle birlikte daha hafif, dayanıklı, ucuz ve kolay işlenebilen yeni malzemelerin elde etme çabası artmıştır. Artan dünya nüfusuna paralel olarak da kullanımı yaygınlaşan bu yeni malzemelerin çevreye ve insan sağlığına etkileri gün geçtikte önem kazanmaktadır. Özellikle II. Dünya Savaşından sonra, hızla gelişen sentetik malzemelerin kullanımı bu malzemelerin etkilerinin daha dikkatli bir şekilde incelenmesini gerekli kılmıştır. Söz konusu malzemelerden olan polimerler, hayatımızın hemen hemen her alanında kullandığımız, plastikler, lastikler, kaplama malzemeleri, yapıştırıcılar gibi malzemelerin eldesinde kullanılan temel ham maddelerdir.

Polimerik malzemeler, hafif, kolay işlenebilir, kimyasal ve atmosferik etkilere dayanıklı, mekanik özellikleri iyi, düşük maliyetli olmaları sebebiyle; otomotiv sanayi, dekorasyon, uzay-uçak sanayi, tekstil, inşaat, yapıştırıcı, oyuncak ve hediyelik eşya sanayi, eczacılık ve tıp gibi çok çeşitli alanlarda oldukça geniş kullanım aralığına sahiptirler.

Petrol kökenli polimer malzemelerin kullanımının yaygınlaşmasıyla birlikte bu malzemelerin çevreye olan etkilerinin azaltılması için yapılan çalışmalar da son yıllarda hızla artmakta ve önem kazanmaktadır. Bu kapsamda yapılan araştırmalarda öne çıkan biyo-bozunur polimerlerin kullanım alanı da genişlemektedir. Kullanım alanlarının genişlemesiyle birlikte bu malzemelere istenilen özelliklerin kazandırılması da üzerine düşülmesi gereken konulardan biridir.

Biyo-bozunur polimerler arasında poli(laktik asit)(PLA), yüksek mekanik dayanım gibi iyi mekanik özelliklere sahip olması nedeniyle gelecek vaat eden bir polimerdir. Bunun yanında, gaz geçirgenliği, iyi biyo-uyumluluğu, yüksek derecede saydamlığı gibi özellikleri, PLA'nın otomobil parçaları, elektrik endüstrisi, yapı malzemeleri ve havacılık endüstrisi gibi pek çok uygulamada kullanım alanı bulmasını sağlamıştır. Ancak düşük tokluk ve kolay alevlenebilme özellikleri, PLA'nın farklı sektörlerde kullanımını sınırlamaktadır. PLA'nın tokluğu, plastikleştirici eklenmesi ya da

polikarbonat (PC) gibi diğer polimerlerle karışım oluşturulması ile arttırılabilmektedir. PC sahip olduğu yüksek ısı kararlılık, kolay işlenebilirlik, tokluk ve yüksek çekme dayanımı gibi özelliklerden dolayı çok sık kullanılan bir mühendislik plastiğidir.

PLA'nın sahip olduğu iyi özellikler ile PC'nin gösterdiği yüksek tokluk gibi iyi mekanik özellikleri, PLA/PC karışımında birleştirilebilir. Ancak bu karışım bileşenleri birbirleri ile uyumlu olmadığı için oluşturulan karışımın mekanik özellikleri, karışım kuralına göre beklenenden daha düşük olmaktadır. Düşük olan mekanik özelliklerin geliştirilmesi için çok farklı yöntemler kullanılmaktadır. Sentetik elyaf takviyesi de bu yöntemlerden biridir. Buna karşın literatür incelendiğinde, PLA/PC karışımının sentetik elyaf ile takviye edildiği sadece bir çalışmaya rastlanmıştır. Bu çalışmada cam elyaf kullanılmıştır.

Bu çalışmanın amacı, PLA/PC karışımının birbirleriyle uyumlu olmadığı için düşen mekanik özelliklerinin sentetik elyaf takviyesi ile geliştirilmesidir. Sentetik elyaf olarak karbon elyaf(KE) kullanılacaktır. PLA/PC karışımları ve kompozitleri eriyikten harmanlama (ekstrüzyon) ve enjeksiyonla kalıplama yöntemleriyle üretilen kompozitlerin mekanik özelliklerine etkisi çeşitli mekanik, ısı ve morfolojik testler ile belirlenecektir. Kullanım alanları gereği bu kompozitlerin mekanik özellikleri kadar yanma özellikleri de önemlidir. Bu nedenle, üretilen kompozitlerin yanma özellikleri sınırlayıcı oksijen indeksi (Limiting Oxygen Index) (LOI) ve ısı salınım hızı (Heat Release Rate) (HRR) testleri ile belirlenecektir.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Kompozit Malzemeler

Kompozit malzeme, iki veya daha fazla parçadan oluşan bir malzeme anlamına gelmektedir. Kompozit malzemeler kısaca ‘makro ölçüde birbirinden farklı iki veya daha fazla bileşenin bir ara yüzey boyunca bir araya gelmesiyle oluşan malzemeler’ şeklinde tanımlanabilir.

Kompozit malzemelerin ilk yıllarına bakıldığında, binlerce yıl önce, evlerin yapımında saman takviyeli kerpiç blokların kullanılmasıyla başladığı görülmüştür. Günümüzde ise geleneksel malzemelerin yetersiz olduğu veya özelliklerinin geliştirilmesi gerektiği durumlar için özel malzemeler olarak kompozitlerden faydalanılmaktadır.

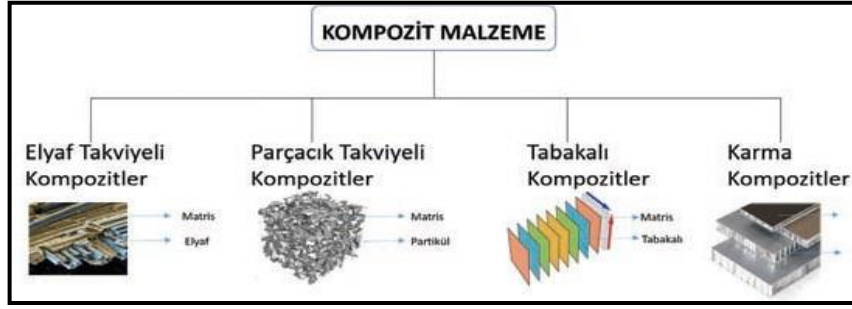
Amerika’da 1930’lu yıllarda cam elyafın bulunması ile modern kompozit üretimi başlamış ve cam elyaf takviyeli kompozit malzemeler dünya pazarında yerini almıştır. Kompozit malzemeler, malzeme bilimi açısından değerlendirildiğinde nispeten yeni ve ileri teknoloji malzemeleri olarak görülebilir. (Rosato, 1997)

1.2. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması

Yapılarında fazla miktarda farklı malzeme kullanılabilen kompozitlerin sınıflandırılmasında kesin sınırlardan bahsetmek mümkün olmamakla birlikte, yapıdaki malzemelerin şekline göre sınıflama yapılması mümkündür. Bu sınıflama Şekil 1.1’de verilmiştir.

1.2.1. Parçacık takviyeli kompozitler

Matris içerisinde başka bir malzemenin parçacıklar halinde bulunduğu kompozit türüdür. Yapının dayanımı ile parçacıkların sertliği doğru orantılıdır. Parçacık takviyeli kompozitlerden en yaygın olarak kullanılanı plastik matris içine metal parçacıkların yüklenmesi ile oluşturulanıdır.



Şekil 1.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması (URL-1)

Metal parçacıklar ısı ve elektriksel iletkenliği sağlarken, seramik parçacıklar yapıya sertlik ve yüksek sıcaklık dayanımı kazandırır.

1.2.2. Tabakalı kompozitler

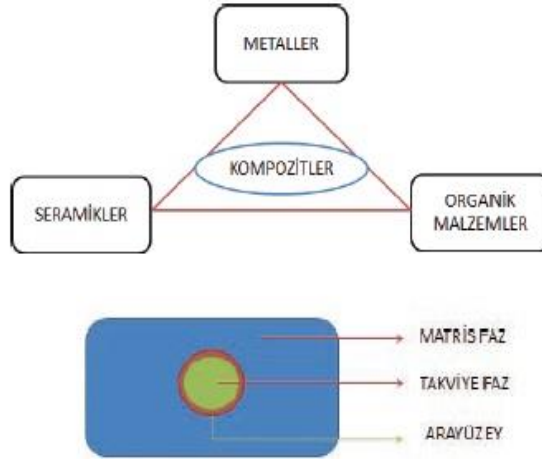
Tabakalı kompozit yapılar, çok eski ve çok yaygın kullanım alanına sahip bir kompozit malzeme türüdür. Farklı elyaf yönlenmelerindeki tabakaların bileşimi ile yüksek dayanım değerleri elde edilebilmektedir. Isıya dayanıklı oldukları gibi neme de dayanıklı yapılardır. Metallere göre daha hafiftirler. Aynı zamanda dayanıklı olmaları nedeniyle de tercih edilen malzemelerdir. Sürekli elyaf takviyesine sahip tabakalı kompozitler uçak yapılarında, özellikle kanat ve kuyruk grubunda yüzey kaplama malzemesi olarak çok yaygın kullanımlara sahiptirler. (URL-2)

1.2.3. Karma (Hibrid) kompozitler

Aynı kompozit yapıda iki ya da daha fazla elyaf çeşidinin bulunması olasıdır. Bu tip kompozitlere hibrid kompozitler denir. Bu alan yeni tip kompozitlerin geliştirilmesine uygun bir alandır. Örneğin, KEVLAR® ucuz ve tok bir elyafıdır ancak basma dayanımı düşüktür. Grafit ise düşük tokluğa sahip, pahalı ancak iyi basma dayanımı olan bir elyafıdır. Bu iki elyafın kompozit yapısında hibrid olarak kullanımı ile üretilen kompozitin tokluğu grafit kompozitten iyi, maliyeti düşük ve basma dayanımı da KEVLAR® elyafı kompozitten daha yüksektir. (URL-1)

1.3. Kompozit Malzemelerde Kullanılan Matris Çeşitleri

Kompozit malzemelerde kullanılan matris çeşitleri Şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Kompozit malzemelerde matris çeşitleri (URL-1)

1.3.1. Seramik matrisler

Seramik malzemeler, yüksek sıcaklığa dayanıklıdır ve hafif oldukları ($d= 1,5 - 3,0 \text{ gr/cm}^3$) için oldukça dikkat çekicidirler. Seramik matrisli kompozit malzemeler genellikle yüksek sıcaklıkta çalışması gereken parçalar için kullanılırlar. Sert ve kırılgan yapıya sahip olan seramik malzemeler, epey düşük kopma uzaması gösterirler, düşük tokluğa sahiptirler ve ısı şoklamalara karşı epey dayanıksızdırlar. Bu nedenle liflerle takviye edilirler. Buna karşılık çok yüksek elastiklik modülüne sahip oldukları gibi çok yüksek çalışma sıcaklıklarına da sahiptirler. (URL-3)

1.3.2. Metal matrisler

Metal matrisli kompozit (MMK) malzemeler, istenen ve gerekli özellikleri sağlamak üzere en az biri metal olan iki veya daha fazla farklı malzemenin sistematik bileşimiyle elde edilen yeni malzemelerdir.

Metal matrisli kompozit malzemeler, tek bileşenli alaşımlarla elde edilemeyen özellikleri sağlamak üzere, bir metal matris içinde sürekli veya kısa lifler, whisker veya partikül şeklinde takviye fazı içerirler.

Günümüz şartlarında üretilebilen metal matrisli kompozit malzemeler üç gruba ayrılmaktadır.

- Elastiklik modülünün, belli oranda da dayanımının artmasıyla sonuçlanan, bağlayıcı matris içine partikül şeklindeki takviye malzemelerinin ilavesi ile oluşturulan partikül takviyeli metal matrisli kompozitler,
- Partikül takviyeli metal matrisli kompozitlere göre daha büyük yük iletimi yeteneğine sahip, yüksek dayanımlı whisker veya kısa elyaf takviye metal matrisli kompozitler.
- Elyafların yüksek performanslı tüm özelliklerini taşıyan sürekli lif esaslı metal matrisli kompozitler. (URL-3)

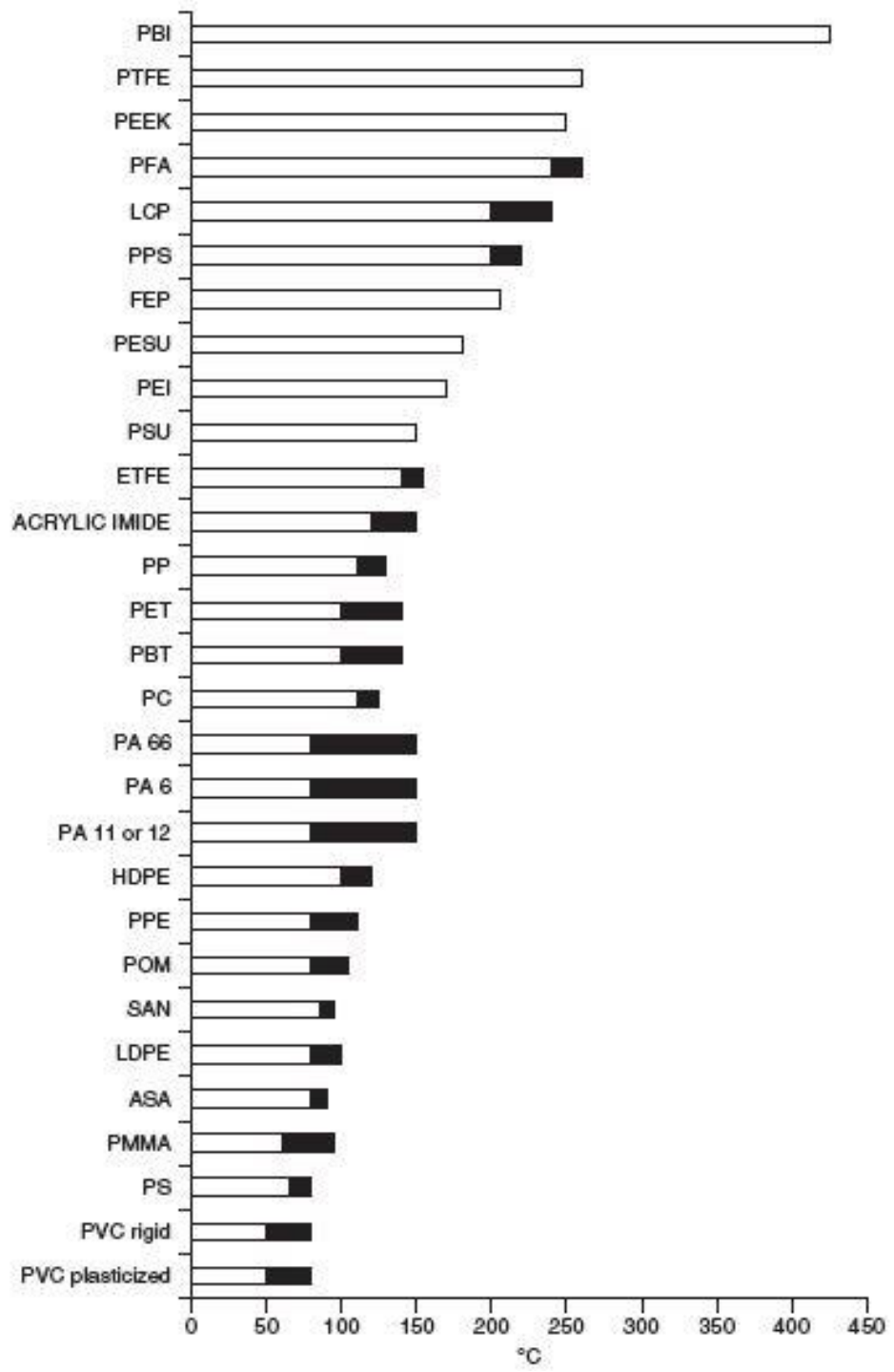
1.3.3. Polimer matrisler

Polimer matrisli kompozit endüstrisinin başlangıcında matrisler genellikle doymamış poliesterlerden oluşmaktaydı. Daha sonrasında termoset malzemelerin geliştirilmesi, bu gelişmeyi termoplastik matrislerin kullanımı ve geliştirilmesi izlemiştir.

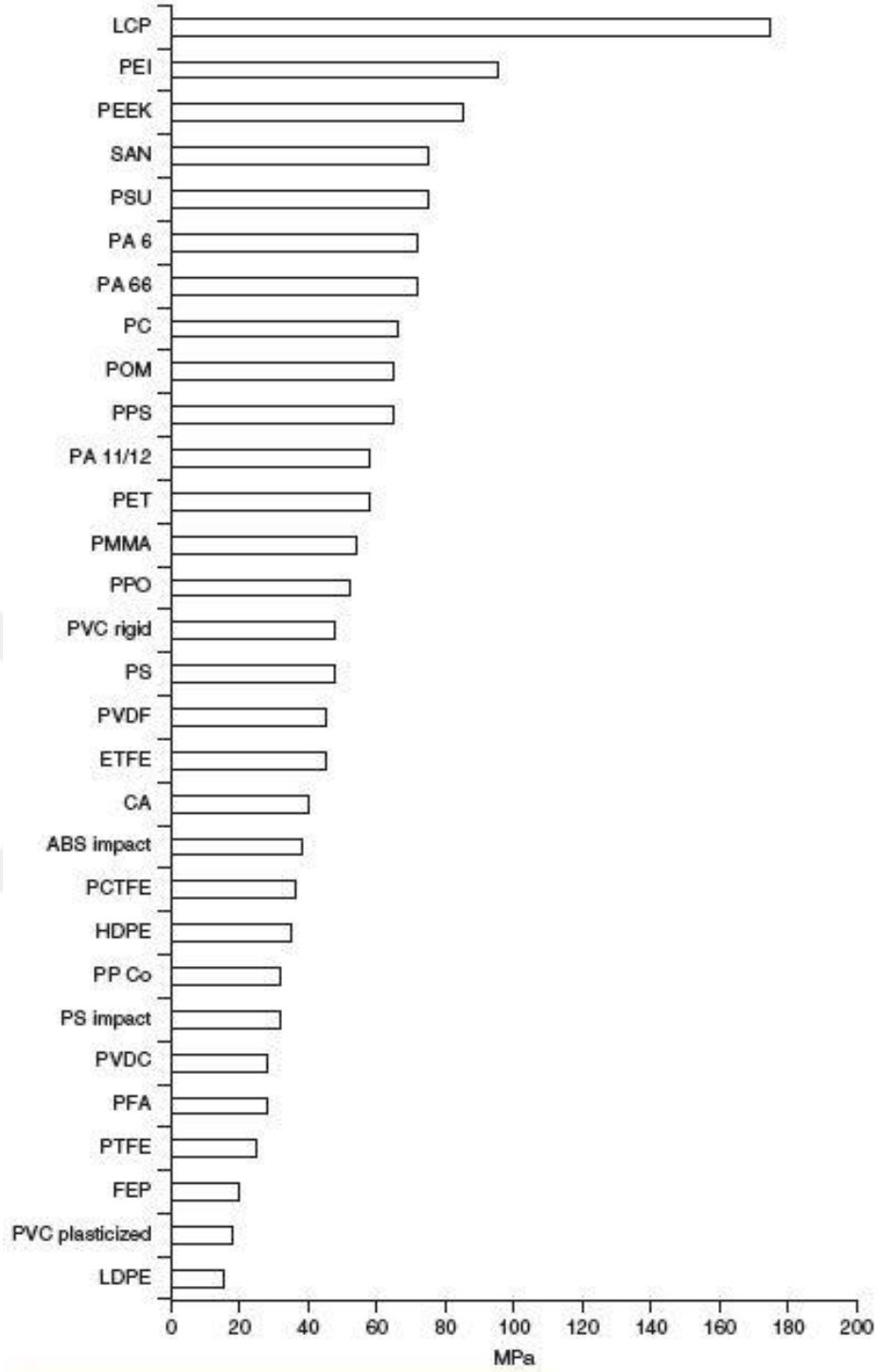
Kompozit malzemeler için kullanılan matris çeşitleri ile ilgili olarak;

- %65'i termoset polimerler,
- %35'i termoplastik polimerler, genellikle polipropilen olmaklar beraber diğer termoplastik poliesterler, poli(eter imid), poli(eter eter keton) PEEK gibi mühendislik plastikleri ve polimer endüstrisinde yaygın olarak kullanılan, polietilen (PE), poli(vinil klorür) (PVC), polistiren (PS), poliamid (PA), poli(metil metakrilat) (PMMA), polikarbonat (PC), kullanılmaktadır. (Biron, 2007)

Şekil 1.3'de kompozit malzemelerde kullanılan polimerik matris çeşitlerinin çalışma sıcaklıkları verilmiştir. Söz konusu matris çeşitlerinin çekme dayanımları Şekil 1.4'de verilmiştir.



Şekil 1.3. Polimerik matrislerin kullanım sıcaklıkları (Biron, 2007)



Şekil 1.4. Polimerik matrislerin çekme dayanımları (Biron, 2007)

1.4. Polilaktik Asit (PLA)

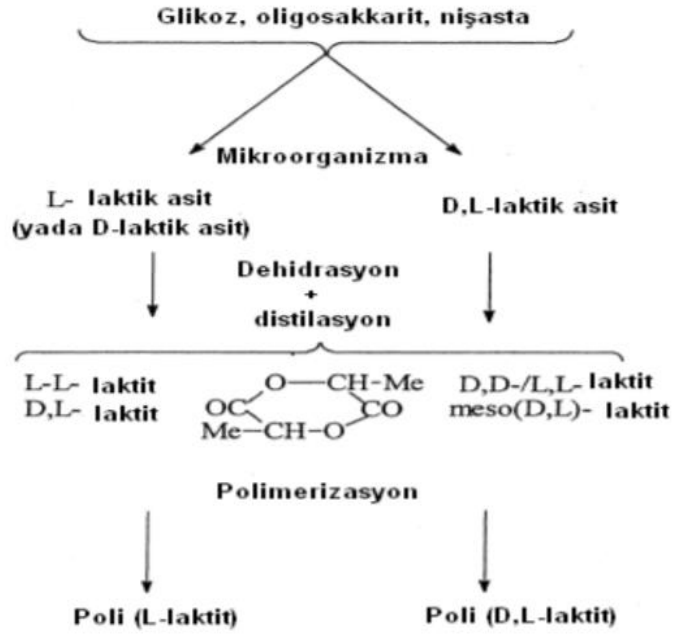
1.4.1. Laktik Asit

Laktik asit, formülü $\text{CH}_3\text{CHOH-COOH}$ bir organik hidroksi asittir. 1780 yılında Carl Wilhelm Scheele tarafından keşfedilmiştir. Kimyasal adı alfa hidroksi propiyonik asittir. Molekülünde bir adet asimetrik karbon atomu vardır. Endüstriyel açıdan çok büyük öneme sahip olan laktik asit üretimi, kimyasal sentez yada fermantasyon yolu ile gerçekleştirilir. Hidroksi propiyonik asit yoluyla gerçekleştirilen kimyasal sentezler ile L(+) ve D(-) laktik asit izomerlerinin rasemik¹ karışımları elde edilmektedir. Özellikle ilaç endüstrisi için yüksek polimerleşme derecesine sahip polimer sentezinde optik olarak saf laktik asit üretimi önem taşır. Bunun yanı sıra, laktik asitin izomerik kompozisyonu, üretilen poli(laktik asit)in fiziksel özelliklerini belirlemektedir. (Tektemur, 2011) Laktik asit, kolay polimerleşmesi, iyi çözünme özellikleri ve erime noktasının düşük olması gibi olumlu özelliklerinden dolayı deterjan sanayi, eczacılık, kimya ve tekstil sanayinde geniş kullanım alanı bulabilmektedir. (Tulumoğlu, 1992)

1.4.2. Poli(laktik asit)

Mısır, şeker pancarı, şeker kamışı, patates gibi %100 yenilenebilir kaynaklardan kolay yöntemlerle elde edilen L- ve D,L-laktik asitin polimerizasyonu ile biyo-bozunur, biyo-uyumlu, termoplastik ve alifatik polyester olan poli(laktik asit), PLA, elde edilmektedir (Şekil 1.5). Natureworks LLC firmasının, 1 ton PLA eldesi için 2,7 ton mısır kullandığı bilinmektedir. (Tektemur, 2011; Doğan, 2014) 50°C'nin üstündeki sıcaklıklarda ve minimum 1 ay, maksimum 1 yıla kadar hidroliz olabilme özelliğine biyo-bozunurluk denir. PLA, çevre dostu biyo-uyumlu bir termoplastiktir. Yüksek sıcaklık ve yüksek nem koşullarında çok hızlı bozunabilmektedir. Hatta birkaç aya kadar parçalarına ayrılmakta ufalanmaktadır.

¹ İki laktik asit molekülünün birleşmesinden laktit denilen laktik asidin halkalı dimerleri oluşmaktadır. Bunlar L-laktit veya LL-laktit, D-laktit veya DD-laktit ve mezo-laktit veya LD-laktit'tir. L- ve D-laktit karışımı rasemik laktit (ras-laktit) olarak adlandırılmaktadır.

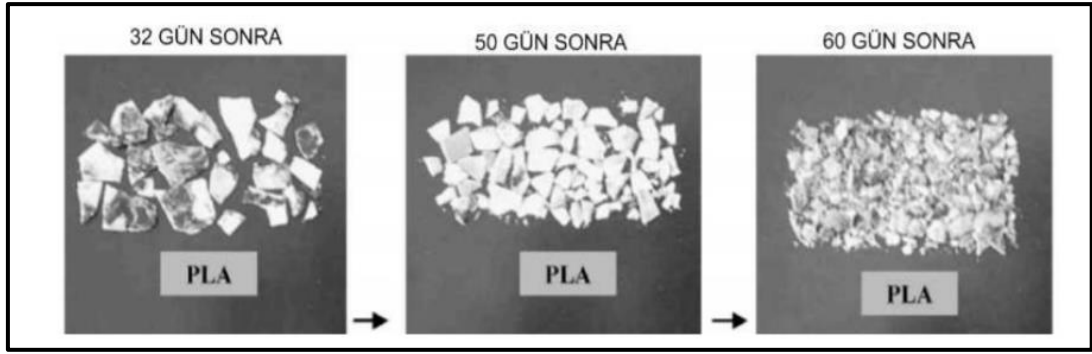


Şekil 1.5. Hammaddeden polilaktite akış şeması

PLA oda koşullarında ise oldukça kararlıdır ve fiziksel özellikleri ile birlikte mol kütesini uzun yıllar koruyabilmektedir. (Henton ve diğ., 2005; Tektemur, 2011)

PLA gibi alifatik polyesterler, şeffaf olmaları, sağlık açısından güvenilir olmaları ve mekanik özelliklerinden dolayı birçok sektörde kullanılabilmektedirler. Bu yelpaze çok geniş olduğu gibi otomobil, ambalajlama sanayi, tekstil, ilaç ve gıda sanayi gibi tüketim ürünleri örnek olarak verilebilir.

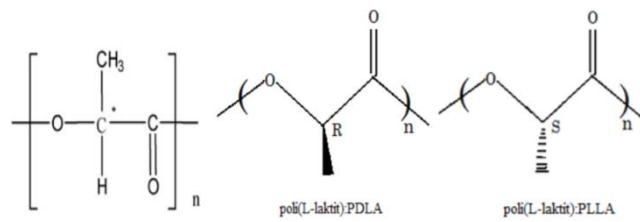
PLA var olan paketleme malzemeleri ile karşılaştırıldığında polistiren gibi şeffaf ve parlaktır. Aynı zamanda PET gibi gaz geçirgenliği özelliği taşır. Uçucu değildir ve kokusuzdur. Bu durum PLA'nın gıda sanayi ürünlerinde kullanılması için büyük üstünlük sağlamaktadır. Yukarıda sayılan özelliklerinden dolayı PLA'nın gıda sanayi ve diğer paketleme uygulamaları için kullanımı Gıda ve İlaç Yönetimi (Food and Drug Administration) (FDA) tarafından onaylandığı bilinmektedir. Raf ömürleri kısa olan taze gıdalar için tek kullanımlık ambalaj alanında; buğulanmaması nedeniyle kullanımından bahsedilebildiği gibi aynı şekilde peynir ve salam ambalajı alanlarında PLA'nın paketlenen ürünlerin raf ömrünü uzattığı da verilen bilgiler arasındadır. PLA'nın bozunması Şekil 1.6' da verilmiştir. (Tektemur, 2011)



Şekil 1.6. PLA'nın bozunması

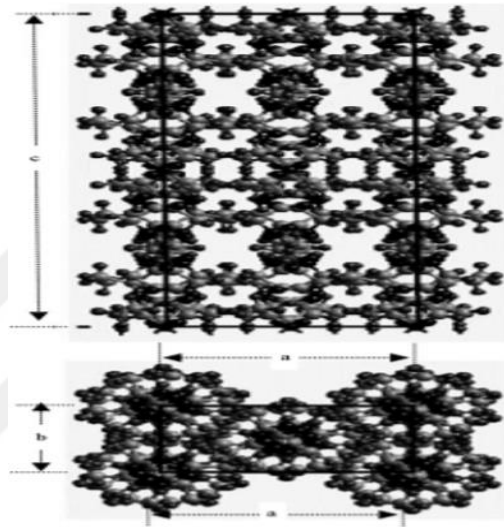
PLA'nın Yapısı

PLA, laktik formuna göre -D, -L veya rasemik olarak elde edildiği bilinmektedir. PLA'nın yapısal formülü Şekil 1.7 'de verilmiştir. Polimerin gerilim sertlik gibi özelliklerini, bileşimin etkilediği bilinmektedir. Laktik asitin sahip olduğu kiral saflığı, polimerin kristalizasyon özelliği için önem taşımaktadır. Bu özellik, yeri geldiğinde polimerin ısıyla bozunma özelliğini bile değiştirir. Ayrıca gıda sektöründe (L formu) kullanılan PLA'nın %95 kiral saflıkta olması istenir. PLA, asimetrik karbon atomlarına sahip moleküllerden oluşur. PLLA ve PDLA olmak üzere iki optik izomeri bulunduğu bilinmektedir. (Maharana ve diğ., 2009) PLLA ve PDLA yarı-kristalin yapıda iken PDLA amorf yapıya sahiptir.



Şekil 1.7. PLA'nın yapısal formülü

Optikçe saf PLLA kristalin yapıda (Şekil 1.8), sert ve kırılğan bir maddedir. Saf PLLA kristallerinin boyutlarına ve ortalama mol kütlesine bağılı olarak 175-185°C sıcaklık aralığında eriyebilir. Bu yüzden poli(L-laktit) sert ve dayanıklı bir mühendislik plastiğı olarak karşımıza sıklıkla çıktığını görmek mümkündür. PLLA'nın aksine, rastgele izomer dizilimine sahip olan PDLLA amorf yapıdadır, şeffaf bir maddedir ve ortalama mol kütlesine bağılı olarak 50-60°C camsı geğış sıcaklığı aralığına sahiptir. Şeffaf film yapımında tercih edilmektedir.



Şekil 1.8. PLLA kristal yapısı (a = 1,06 nm, b = 0,61 nm, c = 2,88 nm)

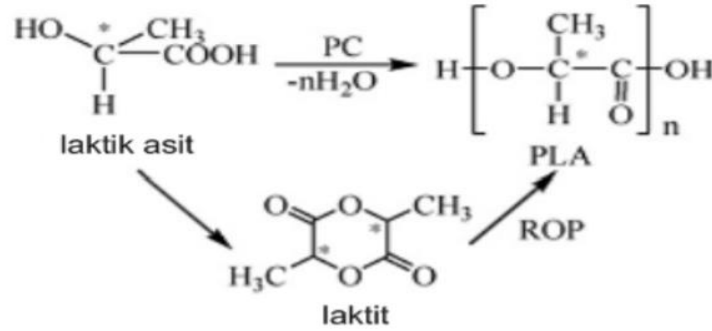
50PLLA/50PDLA karışımından oluşan, rasemik poli(laktik asit) de denilen PDLLA, saf PLLA yada PDLA'ya göre daha farklı ısı ve mekanik özellikler içermektedir. PLLA'nın erime sıcaklığı (T_m) 180°C iken camsı geğış (T_g) sıcaklığı ise 63°C'dir. Rasemik poli(laktik asit)in erime noktası 130°C'dir. PLLA'nın içerisindeki D(-) laktat oranı %12'yi geçtiğinde optik saflık (OP) %76 ee' nin (enantiomeric excess) altına düşer, PLLA kristal yapısını kaybeder ve PDLLA'ya benzer hale dönüşür yani amorf yapıya geçer.

PLA Sentezi

PLA, ticari olarak, laktik asitin dimerizasyonu ile elde edilen laktit monomerinin halka açılma polimerizasyonu (HAP) ile ya da laktik asitin polikondensasyonu (PK) ile diğ er taraftan laktitten halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerler ile "polilaktit" sentezlenebilmektedir (Şekil 1.9). (Tektemur, 2011) Polimerleştirme

yöntemleri sayesinde laktik asitten kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerler “poli(laktik asit)” PLA olarak adlandırılır. Genel olarak terminolojide her iki ürün de PLA olarak adlandırılır. (Karagöz, 2014; Al-Mulla ve diğ., 2012)

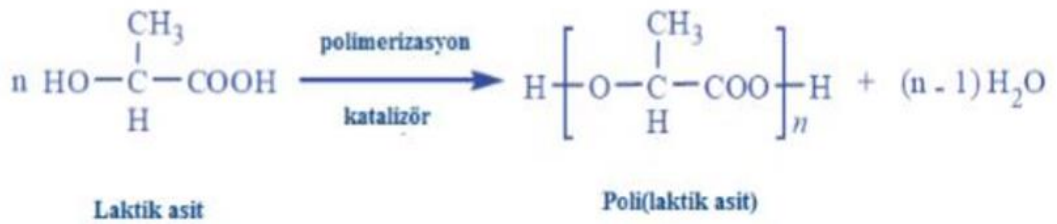
PLA'nın elde edilmesinde kabul edilen, iki yöntem doğrudan polikondenzasyon ve halka açılma polimerizasyonudur.



Şekil 1.9. PK ve HAP yoluyla PLA üretim şeması (Tektemur, 2011)

Doğrudan polikondenzasyonda laktik asitin monomer yapısındaki -OH ve -COOH gruplarının varlığından dolayı, tepkime kendiliğinden kondenzasyon aracılığıyla gerçekleşmektedir. Bu yöntem genel olarak çok düşük maliyetlidir ancak yüksek molekül ağırlıklı polimer sentezi zordur. (Doğan, 2014; Yemişçi, 2016)

Şekil 1.10'da PLA'nın doğrudan polikondenzasyon tepkimesi verilmektedir.



Şekil 1.10. PLA'nın polikondenzasyon polimerizasyonu (Doğan, 2014)

Uygulama alanına göre değişik özelliklere sahip olan PLA halka açılma polimerizasyonu ile de elde edilebilmektedir. İlk olarak 1932'de Carothers tarafından gerçekleştirilen halka açılma polimerizasyonu ile ilk başlarda yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilememiştir. Fakat daha sonra geliştirilen yöntemler

Bu polimerizasyonda ilk olarak oligomerik PLA elde edilmektedir. Daha sonra depolimerizasyon ile laktit yapısı oluşmaktadır. Elde edilen laktit, yüksek mol kütlesine ulaşmak için halka açılma mekanizmasına göre tekrar polimerize edilmektedir. Bu yöntem ile yüksek mol kütlesine sahip polimer üretilbilir. (Basko ve Kubisa, 2008)

$$2 \text{HO}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{COOH} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{siklizasyon}} \text{H}_3\text{C}-\underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{katalizör}]{\text{halka açılma polimerizasyonu}} \left[\text{O}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{COO} \right]_n$$

Laktik asit Laktit Poli(laktik asit)

Amorf ya da yarı kristalin formda olan PLA rijit termoplastiktir. Alifatik polimer olan PLA, poli(etilen teraftalat) (PET) gibi gaz geçirgenliği özelliğine sahip olmasının yanı sıra, çevre dostu olması ve biyo-uyumluluk gibi özelliklere sahip olmasıyla da birçok plastik uygulamasında, paketlenme alanında, ziraat ürünlerinde ve tıbbi alanda kullanılmaktadır. (Üner ve Koçak, 2011)

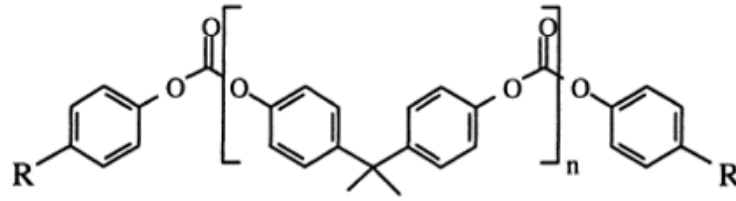
14

PLA, ekstrüzyon, enjeksiyon ile kalıplama, basınçla kalıplama, termoformlama gibi birçok konvansiyonel teknikle işlenebilir. (Doğan, 2014; Garlotta, 2001)

1.5. Polikarbonat (PC)

Polikarbonat (PC) amorf bir mühendislik termoplastik polimeridir. PC'nin birçok farklı özelliği bünyesinde barındırabilen üstün bir polimer olduğu bilinmektedir. PC yüksek ısı kapasitesi, yüksek şeffaflık özellikleri ve gelişmiş tokluğu ile birlikte mükemmel mekanik ve optik özelliklere sahiptir. Son on yılda göze çarpan, darbelere karşı üstün dayanıklılığı ve çarpma direnci nedeniyle çoğunlukla askeri, spor ve kişisel koruma gibi çeşitli uygulamalar için kullanılmıştır. (Grantham ve diğ., 2003; Patman, 2009; Al-Lafi, 2012) Ticari olarak PC, yüksek camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahiptir. (Scheirs ve Timothy, 2003)

En yaygın polikarbonat türü, bisfenol A'dan elde edilmiş bir polikarbonattır. PC, bisfenol A olarak bilinmekte olan 2,2-di(4-hidroksifenil)propan'dan elde edilir. Bisfenol A grupları, bir polimer zincirinde karbonat gruplarına bağlanmaktadır. Bisfenol A temelli polikarbonat yapısı Şekil 1.12 'de verilmiştir. (Al-Lafi, 2012)



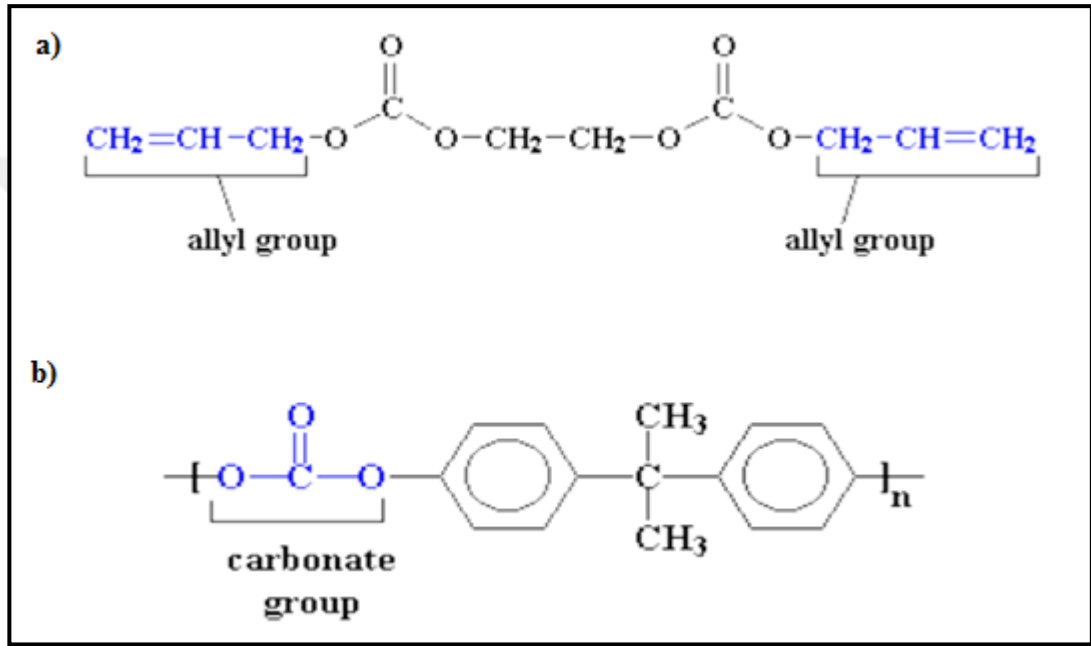
Şekil 1.12. Bisfenol A - Polikarbonat yapısı (Özkan, 2013)

PC çok dayanıklı bir malzemedir ve kurşun geçirmez cam oluşturmak için uygun hale getirilebilir. PC'nin özellikleri, poli(metil metakrilat) ile oldukça benzerdir. Fakat PC, sahip olduğu güçlü yapısı sebebi ile oldukça pahalıdır. PC'nin fiziksel, mekanik, kimyasal, ısı ve elektrik özellikleri Tablo 1.1'de listelenmiştir. (Al-Lafi, 2012)

Tablo 1.1. PC'nin özellikleri

POLİKARBONAT	
Fiziksel Özellikler	
Yoğunluk (ρ) kg / m ³	1200-1220
Refraktif İndeks (n)	1,584-6
Yanıcılık	V0-V2
Limit Oksijen İndeksi %	25-27
Su emme (ASTM) %	0,16-0,35
Su emme - 24 saatin üzerinde %	0,1
Radyasyon Direnci	Zayıf
Ultraviyole (1-380nm) Direnç	Zayıf
Mekanik Özellikler	
Young modülü (E) GPa	2-2,4
Çekme Dayanımı (σ_t) M	55-75
Basınç Dayanımı (σ_c) MPa	80
Uzama (ϵ) %	80-150
Poisson oranı (ν)	0,37
Sertlik – Rockwell	M70
İzod Darbe Dayanımı J /m	600-850
Çentik Testi kJ /m ²	20-35
Aşındırıcı Direnç - ASTM D1044 (mg)	10-15/ 1000
Sürtünme katsayısı (μ)	0,31
Isıl Özellikler	
Erime sıcaklığı (T _m) °C	267
Cam geçiş sıcaklığı (T _g) °C	150
Isı sapma sıcaklığı - 10 kN (Vicat B) °C	145
Isı defleksiyon sıcaklığı- 0,45 MPa °C	140
Isı sapma sıcaklığı - 1.8 MPa °C	128-138
Üst çalışma sıcaklığı °C	115-130
Düşük çalışma sıcaklığı °C	135
Doğrusal termal genleşme katsayısı (α) K	65-70 × 10-6
Özgül ısı kapasitesi (c) kJ / kg·K	1,2-1,3
Termal iletkenlik (k) 23 °C (W / (m.K))	0,19-0,22
Isı Aktarım Katsayısı (h) W/(m ² ·K)	0,21
Elektrik Özellikleri	
Dielektrik Sabiti (ϵ_r) 1 MHz	2,9
Geçirgenlik (ϵ) 1 MHz F / m	2,568 x 10-11
Bağıl Permeabilite (μ_r) 1 MHz	0,866 (2)
Geçirgenlik (μ) 1 MHz $\mu N / A^2$	1,089 (2)
Dielektrik Güç kV / mm	15-67
Dağılım Faktörü 1 MHz 0.01	0,01
Yüzey Direnci Ω / sq	1015
Ses direnci (ρ) $\Omega \cdot m$	1012-1014

PC'nin alifatik veya aromatik dihidroksi ile karbonik asitin doğrusal poliesteri olduğu bilinmektedir. Genellikle, poli(alifatik karbonat) ve poli(aromatik karbonat) olmak üzere iki farklı PC türü, kimyasal süreçlerle sentezlenebilmektedir. Bu iki farklı PC'nin kimyasal yapısı sırasıyla Şekil 1.13(a) ve (b) 'de gösterilmiştir. Poli(alifatik karbonat) genel olarak karbondioksitin epoksitlerle tepkimesi ile elde edilmiştir. Ekonomik açıdan bakıldığında aromatik PC, alifatik PC den daha önemlidir. (Al-Lafi, 2012)



Şekil 1.13. İki PC türünün kimyasal yapıları

Birnabaum ve Lurie (1881) PC'nin elde edildiği tepkimeyi göstermişlerdir. Fenol kristalini (resorcinol), piridin ve fosgen ile tepkimeye sokmuşlardır. Bu tepkime sonucunda karbonat yapısını elde etmişlerdir. Einhorn 1898 yılında aynı çalışmayı tekrar etmiş fakat çalışmayı hidrokuinon (hydroquinone) ve katekol (catechol) kullanarak yapmıştır. Bu farklı iki metodun ikisi de sentetik PC üretiminin ilk basamaklarıdır. 1930 yılında, Carothers p-ksilen glikol içermekte olan alifatik diollerden ve dietil karbonattan doğrudan PC sentezlemiştir. (Özkan, 2013; Scheirs ve Timothy, 2003)

PC üzerinde yapılan ilk çalışmalar üretim sürecini geliştirmek üzerine olmuştur. Ayrıca BPA ile benzer diğer farklı monomerlerle, PC üretilen özelliklerin gelişimini incelemek içinde çalışmalar yapılmıştır. (Brunelle ve Korn, 2005)

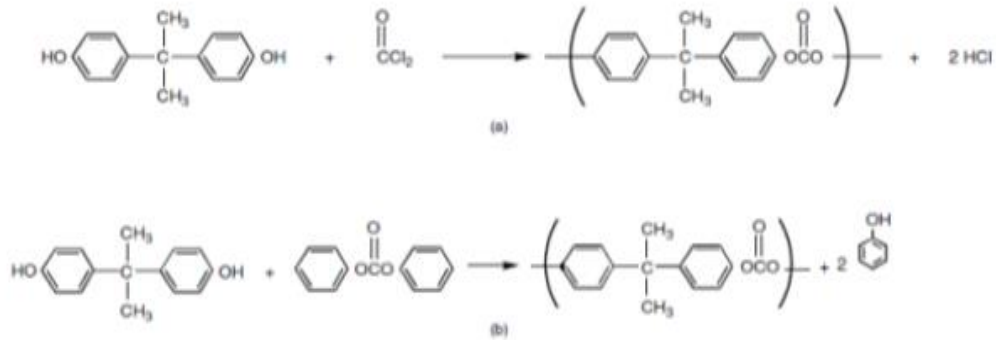
1970'li ve 1980'li yıllarda PC artık ticari olarak ana ürün olmaya başlamıştır. PC çalışmaları genel olarak alev geciktiricilik, elektriksel özellikler, optik karakteristik, işlenebilirlik, kimyasal kararlılık, reoloji ve mekanik özellikleri geliştirmek üzerine yoğunlaşmaktadır. Son on yıl içerisinde PC yeni monomerlerin eklenmesiyle daha sünek hale getirilmiş ve daha yüksek camsı geçiş sıcaklığı elde edilmiştir (Brunelle ve Korn, 2005)

PC ticari olarak iki süreçle hazırlanmaktadır.

Bunlardan ilki, bisfenol A ve fosgen (karbonil diklorür, COCl_2) kullanılan yöntemdir. Bisfenol A'dan PC sentezlenmesindeki ilk adım, bisfenol A'nın sodyum hidroksit ile işleme tabii tutulmasıdır. Bu işlemle bisfenol A molekülünün hidroksil gruplarını protondan arındırılmış (deprotonize) hale getirilir. Protonsuz oksijen bir tetrahedral ara ürün (burada gösterilmemektedir) oluşturmak için bir arka taraf tepkimesi (back-side attack) vasıtasıyla fosgen ile tepkimeye girer, bunu takiben bir kloroformat oluşturmak üzere ayrılan bir grup olarak bir klorür iyonu (Cl^-) yok edilir. Ardından, kloroformat, başka bir protonsuz bisfenol A ile tepkimeye girer ve kalan klorür iyonu ortadan kaldırılır ve arasında bir karbonat bağına sahip bisfenol A dimeri oluşturulur.

İkinci süreç birinci sürecin tekrarı olarak da bilinir. Bisfenol A'dan gelen değişen karbonat grupları olan bir polimer üretilmektedir. Yani katalizör kullanılarak bisfenolün monomerik bir karbonatla transesterifikasyonu ile üretilmektedir.

PC, son zamanlara kadar birkaç farklı ara yüzey teknoloji yöntemi ile üretilenmiştir. Bu tepkimeler Şekil 1.14'de verilmektedir. Bu yöntemlerde BPA'nın alkali tuzları sulu bir çözelti içerisinde inert bir çözücünün var olmasıyla fosgenatlaşmaktadır. Tepkime fosgenasyon ve polikondenzasyon basamakları ile yürüyebilmektedir. Ayrıca kesikli ya da sürekli tipteki işlemlerle de üretilenmektedir. PC, çözelti ya da eriyik işleme yolu ile de üretilenmekte olmasına rağmen eriyik transesterifikasyon işlemi son yıllarda uygulaması daha kolay olduğu ve fosgen ihtiyacını ortadan kaldırdığı için yaygın olarak kullanılmaktadır. (Othmer, 2004)



Şekil 1.14. PC sentez yöntemleri (a) ara yüzey süreci, (b) transesterifikasyon tepkimesi (Harper, 1999)

PC çarpıcı darbe dayanımı ve iyi optik berraklığa sahip olması ve birçok mühendislik uygulamasında çok yaygın olarak kullanılmasına rağmen, PC'nin eksiklikleri, birçok organik çözücüye duyarlı olmasıdır ve aşınmaya karşı zayıf direnç sergilemesidir. Bu sebeple PC, birçok farklı şekilde modifiye edilebilmekte ve özel olarak talep gören uygulamalarda kullanılmak üzere diğer polimerler ile karıştırılarak kullanıma uygun hale getirilebilmektedir. (Grantham ve diğ., 2003; Al-Lafi, 2012)

Özellikle son zamanlarda, nano-kompozit teknolojisi temelli, PC temelli malzemelerinin fiziksel ve mekanik özelliklerini daha fazla geliştirmek için nano dolgu ile takviye edilen PC'nin modifikasyonu üzerine çalışmalar dikkat çekmektedir. (Al-Lafi, 2012)

PC, şeffaf ve renksiz olması sebebi ile camın yerine sıklıkla tercih edilebilir. PC'nin yüksek kırılma indeksine sahip olması ve bağıl ağırlığının camlara göre daha düşük olması özelliği, gözlükler için kullanılmasını cazip hale getirmektedir. CD ve DVD'lerde sahip olduğu şeffaflık, düşük çift kırılım, dinamik kararlılık ve mükemmel ısı direnç gibi özellikleri nedeniyle PC sıklıkla kullanılmaktadır. (Othmer, 2004)

PC'nin sahip olduğu şeffaflık, tokluk, ısı ve alev dirençliliği, dayanıklılık ve süneklik, boyutsal kararlılık ve kolay işlenebilirlik gibi özellikleri aslında ayrı ayrı başka polimerler ile elde edilebilmektedir. Ama PC tüm bu özellikleri bünyesinde barındırdığı için birçok mühendislik uygulamasında kullanılabilir. PC'nin temel kullanım alanları, ışıklandırma, CD, buzdolapların sebzelik haznesi, otomobil farları, gözlük camları ve uçak camları olarak sıralanabilir. Bunlar PC'nin şeffaflık

gerektiren alanlarda uygulanabildiği yerlerdir. Bunun yanı sıra darbe dayanımı gerektiren alanlarda kullanılan opak PC, otomotiv, güvenlik, spor ve iletişim sektörlerinde kullanılmak üzere tasarlanmıştır. Bunlara ek olarak PC taşınabilir bilgisayar kasalarında, telefonlarda ve hafiflik ile darbe dayanımının birlikte kullanılmasının uygun olacağı iletişim araçlarında kullanılabilmektedir. (Legrand ve Bendler, 2000)

1.6. Takviye Olarak Kullanılan Elyaf Türleri

Güçlendirici etki amaçlı kullanılan elyafların %95'ini cam elyaf oluşturmaktadır. Aramid ve karbon elyaf miktarı ise %5 civarındadır. (Biron, 2007)

Bazı özel uygulamalarda sentetik elyaf olarak naylon, PE ve PTFE de tercih edilmektedir. Doğal elyaf olarak da hintkeneviri (Ramachandran, 2016), keten (Couture, 2016) kullanılmaktadır.

Genel olarak elyafların kullanım alanları aşağıdaki gibi öngörülebilir:

- Karbon elyaf: Yüksek dayanım istenilen kompozitlerde
- Aramid elyaf: Ara uygulamalarda
- Cam elyaf: Genel amaçlı kullanımlarda.

1.6.1. Cam elyaf

Cam elyaf, alıslmış şişe camından daha yüksek saflıktaki kuartz camına kadar birçok türde üretilmektedirler. Camın amorf bir malzeme olduğu bilinmektedir. Üç boyutlu moleküler yapıya sahip, bir silisyum atomu dört oksijen atomundan oluşmaktadır. Silisyum metalik değildir ve hafif bir malzemedir. Doğada genelde oksijenle birlikte silis (SiO_2) şeklinde bulunur. Camın elde edilmesi için silis kumu, katkı malzemeleri ile birlikte kuru halde 1260 °C'a kadar ısıtılır. Soğumaya geçtiğinde ise sert bir yapı elde edilir. Cam elyaf silika, kolemanit ve soda gibi cam üretim maddelerinden üretilmektedir. (Eker, 2008)

Cam elyaf, ileri kompozit malzemelerde en sık kullanılan dört elyaf türünden ilkidir. Cam elyaf üretiminde değişik türlerde cam kullanılabılır. Yanmaması, 371 °C'ye kadar dayanımının yaklaşık olarak %50'sini, 538 °C ye kadar ise %25'ini koruması,

mükemmel nem dayanımı, güçlü alkaliler ve hidroflorik asit haricinde kalan kimyasal maddelere karşı üstün dayanım göstermesi ve diğer elyaf türlerinden daha az maliyetli olması camı iyi bir takviye malzemesi yapmaktadır. Cam elyaf yapısı gereği ıslak bir ortamda şişme, dağılıp parçalanma, uzama veya başka kimyasal değişiklik göstermemektedirler. Elyaf üretiminde kullanılan esas cam tipi, özellikle elektrik endüstrisi için geliştirilmiş olan E-camı'dır. E-camı, silika(SiO_2), alumina(Al_2O_3), borik asit(H_3BO_3) ve kalsiyum karbonat(CaCO_3)'ın karışımından oluşmaktadır. Düşük alkali oranı nedeniyle elektriksel yalıtkanlığı diğer cam tiplerine göre daha iyi olduğu bilinmektedir. (Urfalıoğlu, 1991)

Cam liflerin bazı özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Yüksek çekme dayanımına sahiptirler ve birim ağırlık başına dayanımı çeliğinkinden daha yüksek olduğu bilinmektedir.
- Isıl dirençleri düşüktür. Yanmazlar, fakat yüksek sıcaklıklarda yumuşamaya maruz kalırlar. Bu negatif özellikler katkı maddeleri kullanılması ile iyileştirilebilmektedir.
- Kimyasal malzemelere yüksek direnç gösterebilmektedirler.
- Nemi absorbe edebilme özelliklerine sahip değildirler. Cam elyaflı kompozitlerde matris ile cam elyaf arasında nem etkisi ile ayrışma gözlenebilir. Özel olarak elyaf kaplama muamelesi ile meydana gelen etki devre dışarı bırakılabilir.
- Elektriği iletmezler ve bu özellik sayesinde elektriksel yalıtımın oldukça önem kazandığı durumlarda cam elyaflı kompozitlerin kullanılabilmesine imkân tanırırlar.
- Cam elyaf üretiminde silis kumuna farklı katkı maddeleri eklenerek yapıya farklı özellikler kazandırılabilir. (Eker, 2008)

Dört farklı türde cam elyaf bulunur. Bu türlerin bileşim oranları ve özellikleri Tablo 1.2'de verilmektedir.

1. A (Alkali) Camı

A camı yüksek oranda alkali içerir. Bu nedenle elektriksel yalıtkanlık özelliği oldukça kötüdür. Kimyasal direnci yüksek olan A camı, en yaygın olarak bilinen cam tipidir.

2. C (Korozyon) Camı

Kimyasal çözeltilere direnci oldukça yüksektir.

3. E (Elektrik) Camı

Düşük alkali oran nedeniyle elektriksel yalıtkanlığı diğer cam tiplerine göre çok iyidir. Dayanımı oldukça yüksektir. Suya karşı direnci de oldukça iyidir. Nemli ortamlar için geliştirilen kompozitlerde genellikle E camı kullanılmaktadır.

4. S,R (Dayanım) Camı

Yüksek dayanıklı bir camdır. Çekme dayanımı E camına oranla %33 daha yüksektir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda yorulma direnci oldukça iyidir. Bu özellikleri nedeniyle havacılıkta ve uzay endüstrisinde tercih edilmektedir.

Cam elyaflar genellikle plastik veya epoksi reçinelerle birlikte kullanılırlar. (Eker, 2008)

Tablo 1.2. Farklı cam elyaf türlerine ait özellikler

Özellikler	Cam Tipleri			
	A	C	E	S
Özgül Ağırlık (g/cm ³)	2,5	2,49	2,54	2,48
Elastik Modül (GPa)	-	69	72,4	85,5
Çekme Dayanımı (MPa)	3033	3033	3448	4585
Isıl Genleşme Katsayısı	8,6	7,2	5	5,6
Yumuşama Sıcaklığı(°C)	727	749	841	970
Katkı Malzemeleri (%)				
SiO ₂	72	64,4	52,4	64,4
Al ₂ O ₃ ,Fe ₂ O ₃	0,6	4,1	14,4	25
CaO	10	13,4	17,2	-
MgO	2,5	3,3	4,6	10,3
Na ₂ O,K ₂ O	14,2	9,6	0,8	0,3

Cam elyaf, özel tasarlanmış ve dibinde küçük deliklerin olduğu özel bir ocaktan eritilmiş camın özenle çekilmesi ile üretilmektedir. Bu ince lifler soğutulduktan sonra makaralara sarılır ve kompozit takviyesi olarak nakliye edilmektedirler. Özellikle cam elyaf ile matris arası yapışma gücünü arttıran "silan" bazlı ve elyaf üzerinde ince film oluşturan kimyasalların geliştirilmesinden sonra kullanım alanları daha artmıştır. Lifler işlem sırasında dayanıklılıklarının hemen hemen %50'sini kaybetmelerine rağmen son derece dayanıklıdırlar. Elyaf kumaşları genellikle sürekli cam liflerin kullanımı ile üretilmektedirler. İşlemler sırasında değişik kimyasalların eklenmesi ile ya da bazı özel üretim yöntemleri ile farklı türden cam lifler üretilmektedir. Cam elyaf üretimi için genellikle dikdörtgen prizma şeklinde fırınlar kullanılmaktadır. Bu fırınlar normal cam üretim fırınlarına benzemektedirler. Bununla birlikte ekstra bir

ısıtıcıya da sahiptirler. Fırın ısısı elektrik enerjisi ve fueloil kullanılarak sağlanmaktadır. Günlük 200 ton civarında cam elyaf üretecek hammaddeyi eritebilen fırınlar mevcuttur. (Eker, 2008)

1.6.2. Karbon elyaf (KE)

Günümüzde sıklıkla kullanılan cam elyaf güçlü takviye malzemesi olarak bilinir. Fakat gelişmiş kompozit malzemelerde genellikle saf karbon elyaf daha çok tercih edilir. Karbon elyaf, cam elyafına oranla daha güçlü ve hafiftir. Hava araçlarının ana yapılarında kullanıldığı gibi, spor araçlarında genellikle metal malzemelerin yerine kullanılırken, otomotiv, spor, uzay ve diğer endüstrilerde yüksek dayanım, yüksek özdayanım, düşük yoğunluk gibi özelliklerinden dolayı günden güne pazarda daha fazla yer bulmaktadır. (Chung, 1994)

Karbon lifi ilk olarak karbonun elektrik iletkenliği açısından olağanüstü özelliğe sahip olmasından kaynaklı olarak üretilmiştir. Cam elyafının metale kıyasla sertliğinin epey düşük olmasından dolayı, sert derecesinin 3-5 kat artırılması kesin olarak amaçlanmıştır. Karbon elyafa çok yüksek ısı işlem uygulandığında lifler tam anlamıyla karbonlaşmaktadırlar. Bu elyafa Grafit elyaf da denir. Günümüzde artık karbon elyafı da grafit elyafı da aynı malzemeyi tanımlamaktadır. Karbon elyafı epoksi matrisler ile birleştirildiğinde çok yüksek dayanıklılık ve çok yüksek sertlik özellikleri göstermektedirler. Karbon elyafının üretimi oldukça pahalıdır. Bu yüzden, ancak uçak sanayinde, spor araç gereçlerinde veya tıbbi malzemelerin oldukça yüksek değerli uygulamalarında kullanılmaktadır. Karbon elyafı piyasada 2 şekilde bulunmaktadır: KE kısa(kırpılmış, chopped) ya da sürekli olabilir. (Şahin, 2000)

Sürekli Karbon Elyaf: Örgü, dokuma, tek yönlü bantlarda, tel bobin uygulamalarında ve önceden reçine emdirilmiş elyafda kullanılmaktadır. Bütün reçinelerle birlikte kullanıma uygundur.

Kısa Karbon Elyaf: Genellikle enjeksiyon ile kalıplamada yada basınçlı kalıplarda makine parçaları ve kimyasal valf yapımında kullanılmaktadırlar. Mükemmel korozyon ve yorgunluk dayanımı sağlayan ürünler, ayrıca yüksek sağlamlık ve sertlik özelliklerine de sahiptirler.

Karbon elyafının üretimi;

Karbon elyafı iki temel çıkış malzemesinden elde edilmektedir; Bunlar, Poli(akrilonitril) (PAN) ve Zift (Pitch)`tir. Şekil 1.15`de PAN temelli ve zift temelli karbon elyaf üretim basamakları verilmiştir.

Karbon, yoğunluğu $2,268 \text{ g/cm}^3$ olduğu gibi kristalin, amorf veya yarı kristalin yapıda da olabilir. Cam elyaftan sonra gelişen karbon elyaf yaygın olarak kullanılır. Grafit ve karbon elyaf organik maddelerden üretilmektedirler. Bu sebepten organik lif olarak da adlandırılmaktadırlar. Ham madde olarak PAN, Selüloz (Rayon) ve Zift olarak kullanılır. Buna bağlı olarak da üretilmiş oldukları maddelere göre isimlerini alırlar. Şimdilerde rayon sadece düşük modüllü elyaf üretimi için kullanılmaktadır. Bu hammadde atmosferde $1000-3000^\circ\text{C}$ sıcaklık aralıklarında ısıtılır. Aynı zamanda çekme kuvveti uygulanır. Bu işlem malzemeye dayanım ve tokluk sağlamaktadır. Yüksek maliyet sebebiyle rayon elyafın kullanımı çok fazla uygun değildir. Elyaf imalatında çoğunlukla rayon yerine PAN kullanılmaktadır. PAN bazlı lifler 2413 ile 3102 MPa değerinde çekme dayanımına sahiptir. Bunun yanında maliyetleri oldukça düşüktür. Petrolün rafine edilmesi ile edilen zift bazlı elyaf ise 2069 MPa değerlerinde çekme dayanımına sahip oldukları gibi mekanik özellikleri PAN bazlı elyaf kadar iyi değildir. Bu sebeple yapısal uygulamalarda nadir olarak kullanılmaktadırlar. Zift bazlı elyaf da PAN bazlı elyaf gibi maliyeti oldukça düşüktür. (Şahin, 2000)

PAN bazlı KE ıslak çekme (wet spinning) yöntemiyle üretilmektedir. Zift bazlı elyaf ise eriyikten çekme (melt spinning) yöntemiyle üretilmektedir. Karbonizasyon aşamasında elyaf yüksek sıcaklık altında kararlı bir yapıya dönüştürülmektedir ($>700^\circ\text{C}$). Genel amaçlı veya yüksek performanslı elyaf üretimi için karbonizasyon aşamasından sonra grafitizasyon işlemi gerçekleştirilir. Bu işlem 2500°C sıcaklıkta gerçekleştirilir. Yüksek performans KE üretiminde grafitizasyon aşamasında elyafa gerilim uygulanır ve daha yüksek sıcaklıklara çıkılabilir. (Chung, 1994)



Şekil 1.15. PAN temelli ve zift temelli karbon elyaf üretim şeması (Chung, 1994)

Ticari olarak üretilen KE türlerinden bazılarının özellikleri Tablo 1.3'de gösterilmektedir. (Bucjey ve Edie, 1993)

Tablo 1.3. Ticari karbon elyaf türlerinden bazıları ve özellikleri

Elyaf Türü	Ticari Kodu	Çekme Dayanımı (MPa)	Modül (GPa)	Uzama (%)	Çap (µm)	Üretici
PAN	T-300	3530	230	1,5	7,0	Toray
	t-400H	4410	250	1,8	7,0	Toray
	T-800H	5590	294	1,9	5,2	Toray
	T-1000	7060	294	2,4	5,3	Toray
	MR 50	5490	294	1,9	5,0	Mitshubishi
	MRE 50	5490	323	1,7	6,0	Rayon
	HMS 40	3430	392	0,9	6,2	Toho
	HMS-	4700	392	1,2	4,7	Rayon
	HMS-	3820	588	0,7	4,0	Toho R.
	AS-1	3105	228	1,3	8,0	Hercules
	AS-2	2760	228	1,2	8,0	Hercules
	AS-4	3795	235	1,5	8,0	Hercules
	AS-6	4140	242	1,7	5,0	Hercules
	IM-6	4382	276	1,5	5,0	Hercules

Tablo 1.3 (Devam). Ticari karbon elyaf türlerinden bazıları ve özellikleri

Zift	P-25	1400	160	0,9	11	Amoco
	P-75S	2100	520	0,4	10	Amoco
	P-120S	220	827	0,3	10	Amoco
	E-35	2800	241	1,0	9,6	Du
	E-75	3100	516	0,6	9,4	Du
	E-130	3900	894	0,6	9,2	Du
	F-140	1800	140	1,3	10	Donac
	F-600	300	600	0,5	9	Donac

Tabanı PAN olan karbon elyaf, kompozit malzemelere daha sağlam ve hafif bir yapı kazandırabilmek amacı ile sürekli geliştirilmektedir. PAN karbon elyafa birbirini takip eden dört aşamada dönüştürülmektedir;

1. Oksidasyon: Lifler oksidasyon aşamasında hava ortamlarında 300°C’de ısıtılırlar. Bu işlem, elyafa uçucu olan O₂’nin eklenmesini sağlarken H’nin ayrılmasına neden olur. Daha sonrasında karbonizasyon aşaması için lifler kesilir ve grafit teknelerine konulur. Polimer, merdivenli yapısından daha kararlı halka yapısına dönüşmektedir. Bu işlem ile elyaf rengi önce beyaz renkten kahverengiye döner, ardından bu renk siyah olur.
2. Karbonizasyon: Yanıcı olmayan atmosferde liflerin 3000°C’ye kadar ısıtılması ile liflerin 100% karbonlaşması sağlanmaktadır. Üretilmiş olan elyafın sınıfını karbonizasyon işleminde uygulanan sıcaklık belirlemektedir.
3. Yüzey iyileştirmesi: Bu işlem karbon temelini temizlenmesini sağladığı gibi elyafın kompozitin reçinesine daha sağlam yapışması için elektrolitik banyoya yatırılır.
4. Kaplama; Elyafı sonraki işlemlerden (prepreg gibi) korumaya almak için yapılmaktadır. Buna sonlandırma işlemi nedir. Elyaf reçine ile kaplanmaktadır ve genelde kaplama işlemi için epoksi kullanılır. Epoksi kompozit malzemede kullanılacak olan reçine ile elyaf arasında ara yüzey olarak görev yapar.

Ön Kaplama (Sizing)

Ön kaplama ya da sonlanma (finishing) olan işlemler farklı yöntemler ile KE’ye uygulanabilmektedir. Bunlar:

1. Polimer çözeltisinden geçirilerek kaplama (Deposition from solution of a polymer),

2. Elektrodpozisyon ile polimerin elyaf yüzeyine kaplanması (Deposition of a polymer onto the fiber surface by electrodeposition),
3. Elektropolimerizasyon ile polimerin elyaf yüzeyine kaplanması (Deposition of a polymer onto the fiber surface by electropolymerization),
4. Plazma polimerizasyonudur (Plasma polymerization) (Morgan, 2005)

Ön kaplama elyaf-polimer etkileşimini geliştirmek ve elyafın işlenebilirliğini kolaylaştırmak amacıyla uygulanan bir yüzey işleme yöntemidir. Genellikle kısa elyaf kullanımında işlenebilirlik özellikleri öne çıkmaktadır. Ön kaplama malzemesi seçimi ise kullanılacak polimerik ana yapı ile ilgilidir. Ön kaplama malzemesi olarak polimer, metaller ya da karbon kullanılabilir.

Uygulanabilirliğin kolay olması açısından en fazla kullanılan kaplama malzemesi polimerlerdir. Kaplama kalınlığı ise 0,1 ile 1 µm arasında değişir.

Ticari olan KE genellikle epoksi ile kaplanmaktadır. Epoksi ana yapı kompozitler için epoksi kaplı KE uygun görülmektedir. Epoksi kaplamasına sahip KE 250 °C gibi sıcaklıklarda bozunur, bu yüzden bazı termoplastik ana yapı karmalar için çok uygun değildir. Poliimide kaplı KE 450 °C sıcaklığa kadar dayanıklıdır.

Elastomerlerle de KE ön kaplaması yapıldığı bilinir ve ön kaplamanın KE'nin darbe dayanımı artırılabilirliği gözlemlenir.

En yaygın ön kaplama yöntemi polimer çözeltisinden geçirilerek kaplamadır. Ayrıca KE elektriği iyi iletmediğinden elektriksel kaplama yöntemleriyle de kaplanabilmektedir. Bu yöntemlerin genel olarak üstünlüğü kaplamanın kararlı olarak yüzeyde dağılması ve buna ek olarak kaplama kalınlığının kısa süre içerisinde ayarlanabilmesidir.

Ara yüzey özelliklerinde önemli artışlar kaplama teknikleri ile meydana gelmektedir. Tablo 1.4'de oksidasyon işlemi ve polimer kaplama işlemlerinin elyafın ara yüzey özelliklerine etkileri verilmektedir. İki teknik bir arada kullanıldığında tabakalar arası kayma gerilmesi değeri maksimum olmaktadır. (Chung, 1994)

Tablo 1.4. Yüzey oksidasyon ve kaplama işleminin karbon elyaf özelliklerine etkisi

Oksidasyon Kaplama	Kaplama	Kaplama miktarı (%)	Yoğunluk (g/cm ³)	Ara yüzey kayma kuvveti (MPa)
Oksidasyon yok	Kaplama yok	-	1,28	16,2
%60 HNO ₃	Kaplama yok	-	1,29	24,3
%60 HNO ₃	Poli(vinil asetat)	7	1,31	42,8
%60 HNO ₃	Poli(vinil klorür)	7	1,31	42,1
%60 HNO ₃	Poliüretan	3	1,27	40,7
%60 HNO ₃	Poli(akrilonitril)	7	1,27	16,6

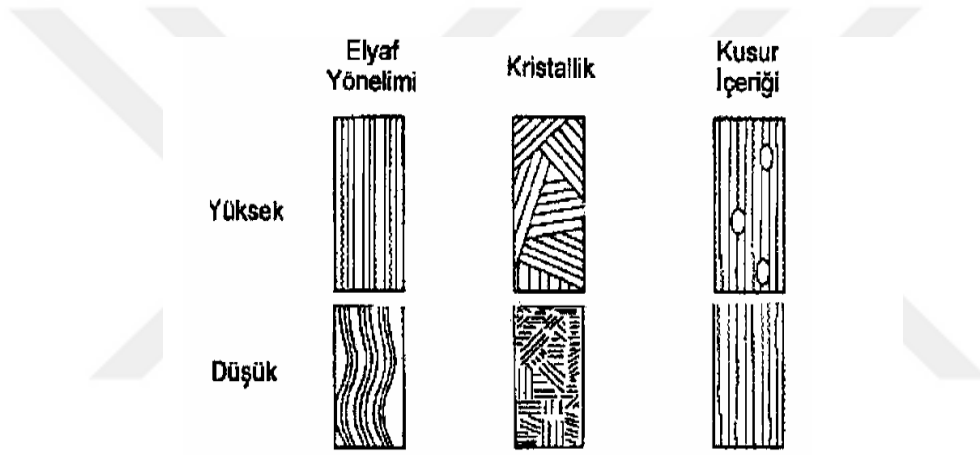
Diğer elyaf türleri ile karşılaştırıldığında karbon elyafın en önemli üstünlüğü yüksek modüle sahip olmalarıdır. Karbon elyafı bilinen tüm malzemelerle eşit ağırlıklı olarak karşılaştırılırsa en sert malzeme olduğu görülmektedir.

Karbon lifleri, liflerle donatılmış kompozitlerin üretiminde genellikle kullanılmakta olan önemli bir lif türü olarak bilinir. 1960'lı yılların ikinci yarısından bu zamana kadar kullanılmıştır. Bu liflerin, düşük yoğunluğuna karşın çekme dayanımı ve E-modülü oldukça yüksektir. Yüksek sıcaklıklara dayanabilen bu karbon liflerinin özellikleri, üretimindeki son işlemin sıcaklığına bağlı olarak değişebilmektedir.

Karbon elyafın düşük yoğunluğunun yanında yüksek dayanım ve tokluk değerlerine sahiptir. Hiçbir şekilde nemden etkilenmez ve sürünme dayanımı oldukça fazladır. Aşınma dayanımları ve yorulma dayanımları iyidir. Bu nedenle askeriye de ve sivil uçak yapılarında oldukça fazla kullanıma sahiptir. Karbon elyaf çeşitli plastik matrislerle kullanılabildiği gibi en çok epoksi reçinelerle kullanılır. Karbon elyaf alüminyum, magnezyum gibi metal matrislerle de kullanılabilmektedir.

Kompozit malzemelerde grafit ve karbon elyaf, sürekli lifler ve demetler, kısa elyaf, öğütülmüş elyaf, örgü ve dokunmuş elyaf olarak da kullanılabilmektedirler. Sürekli elyaf genellikle 8-10 µm çapındadır. Yapı olarak iplik demetine benzer ve yaklaşık 12-120 000 sayıdan oluşabilmektedir.

Şekil 1.16’da grafitleme çeviriminin ve sıcaklığın, sebep olduğu çekme özelliği ve modülü üzerine etkileri gösterilmektedir. Ticari olan PAN karbon elyafının belli olan iki tipi mevcuttur. Bunlardan ilki yüksek elastik modüllü (Tip 1) ve ikincisi yüksek dayanım (Tip 2) olanlarıdır. En yüksek modül 2500-3000°C de elde edilir. Dayanım ince yapı ve çatlakların dağılımları ile ilişkilidir. Fazla yüksek sıcaklık matrislerinde kullanabilmek için elyaf veya seramik koruyucu filmleri ile de kaplanabilmektedirler. Azot atmosferinde oldukça düzenli oldukları bilinir, fakat buna rağmen 400°C üzerinde havada artan oranda oksitlenmektedir. Uçak frenlerinde olduğu gibi 1000°C'nin üzerinde karbon elyafı karbon kompozitler daha dayanıklı olduklarından karbon elyafın kullanımları günden güne artmaktadır. (Şahin, 2000)



Şekil 1.16. Karbon elyafların temel yapısal özellikleri (Şahin, 2000)

Karbon elyaf oldukça pahalı bir destek malzemesidir. Buna bağlı olarak da ileri kompozitler oluşturularak yüksek fiyatın çok da dikkate alınmadığı uzay araçları, uçaklar, ileri teknoloji vb. alanlarda kullanılmaktadırlar. Otomobil sanayi açısından karbon ilaveli kompozitlerin fiyatları çelikle rekabet edebilecek düzeye gelmemiştir. (Saçak, 2002)

Günümüzde karbon elyaf türleri; uçaklar, uzay mekikleri, tenis raketleri ve golf sopaları vb. alanlarda yoğun olarak kullanılmaktadırlar. Karbon elyafı kullanımını genelde üstün kılan özellikler şunlardır;

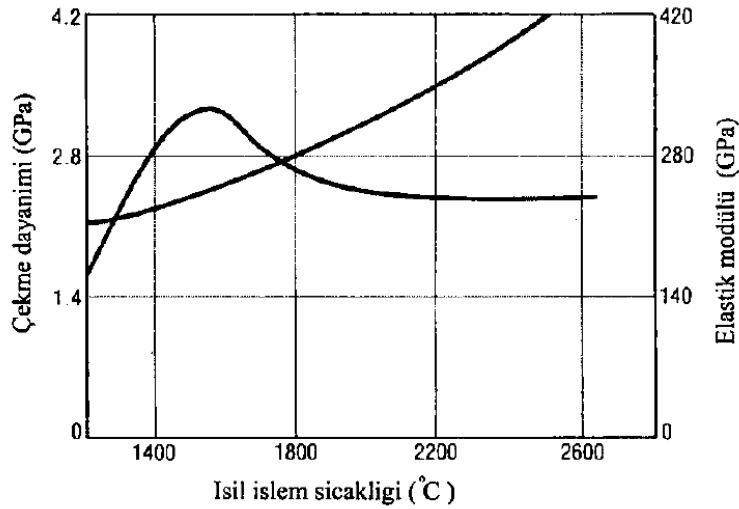
- Düşük yoğunluk
- Yüksek dayanım
- Korozyon direnci

- Elektrik iletkenliği
- Mükemmel yorulma direnci
- Mükemmel sünme direnci
- Düşük sürtünme ve yıpranma
- Mükemmel titreşim söndürme
- Düşük ısı genleşme
- Yüksek ısı iletkenliği
- Yüksek sıcaklıkta direnç
- X ışınları geçirgenliği

Karbon elyafının bilinen tüm iyi özelliklerinin yanında bazı eksiklikleri vardır:

- Etkili bir bağlayıcı ajanın olmaması
- Yüksek sıcaklıkta oksitlenmeye hassas olması
- Fiyatının yüksek olması

Şekil 1.17’de ısı işlem sıcaklığının, elastik modül ve çekme dayanımı üzerine etkisi verilmiştir.



Şekil 1.17. Çekme dayanımı ve elastik modülü üzerine sıcaklığın etkisi

1.7. Polimer Kompozitlerin Üretim Yöntemleri

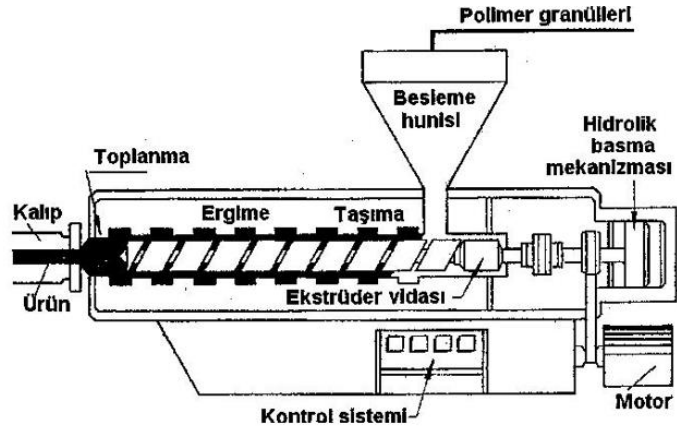
1.7.1. Ekstrüzyon

1940-1950 yılları arasında sentetik esaslı polimerlerin hızla gelişmesi ve üretilmesi, bunların işlenmesi için de ayrı bir sektör oluşturmuştur. Polimerlerin elde edilmesi ve işlenmesi, birbiriyle ilişkili olduğu için polimer işleme endüstrisi de hızla gelişmiştir. Polimer işleme sanayi, kimyasal işlemlerle ortaya çıkarılabilen polimerin ısı ve mekanik işlemlere maruz bırakılıp son ürün haline getirebilen endüstri alanıdır. Polimer işleme sanayisinin gelişmesinde ekstrüzyon muamelesinin oldukça büyük etkisi olmuştur. Ekstrüzyon sürecinin en önemli özelliği silindirik bir kovan ve içerisinde dönmekte vidadır. Polimerlerin çoğu bu yöntemle işlenir. Neticede son ürün halini alır. (Bodur, 2010)

Latince "extrude" sözcüğü temel olarak "ex" (dışarı) ve "trude" (itmek) kelimelerinin birleştirilmesiyle oluşmuştur. Ekstrüderi, malzemeyi sıkıştırarak dışarıya ileten bir makine gibi düşünmek mümkündür. Vidalı ekstrüder, katı haldeki polimeri aralıksız bir şekilde eriyik hale getirir. Daha sonra yüksek viskozitedeki eriyik malzemeyi pompalar ve basınç altında çıkış noktasına gönderir.

Şekil 1.18'de gösterildiği gibi ekstrüzyon makinesi, toz parçacık veya granül şeklinde reçine, besleme hunisinden aralıksız olarak bir ısıtma silindirine (kovan) göndermektedir. Daha sonra bu bölgede varolan sonsuz vida yardımı ile ileri gönderilmektedir. Silindirde devam ettikçe silindir duvarından aldığı sıcaklık ve kaymanın meydana getirmiş olduğu iç sürtünmelerden kaynaklı ısınır, yumuşar ve sonunda erir. Silindirin uç kısımlarına doğru ulaştığında depolanır. Bu kısımdan makinenin uç kısmına bağlı olarak ve malzemenin kesit alanını tayin edecek kalıptan basılır ve bu şekilde geçmeye zorlanır. Böylelikle kalıp boşluğunun şeklini almaktadır. Kalıbın burada işlevi ürün olarak alınan plastiğe istenilen şekli vermektir. (Akkurt, 2007)

Polimerlerin işlenmesi iki tür ekstrüzyon ile gerçekleştirilmektedir. Polimer eğer ekstrüdere eriyik halde beslenmişse eriyik ekstrüzyonu söz konusudur. Bu durumda ekstrüderler eriyik taşıma bölgesi denilen tek bölgeye sahiptir.



Şekil 1.18. Tek vidalı ekstrüderin şematik gösterimi
(Akkurt, 2007)

Plastik ekstrüzyonu ise katı polimerleri eritmek amacı ile yapılmakta olan ekstrüzyon işlemidir. Plastikleştirici ekstrüzyon olarak bilinmektedir. (Demiryürek, 2004) İşlenecek olan katı polimerler toz veya granül halinde üretilebilirler. Antioksidan, plastikleştirici madde gibi yardımcı maddeler polimerlerin verimli şekilde işlenmesine yardımcı olur ve granül besleme haznesinden ekstrüdere verilebilirler.

Ekstrüderin performansı vida tasarımına bağlı olduğu gibi aynı zamanda ortamın sıcaklığına ve çeşitli çalışma şartlarına bağlıdır. Vidanın temel geometrik değişkenleri: vida geometrisi ve sayısı, kanalın derinliği ve ekstrüder boyunca derinliğin farklılığı, vida ile kovan arasındaki radyal mesafe olarak söylenebilir. Vida ve kovan malzemesi çeliktendir. (Demiryürek, 2004)

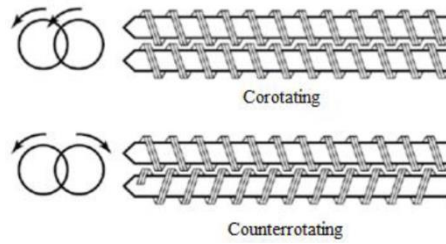
Vida, ekstrüderin en önemli parçası olarak bilinir. Şekil 1.19'da farklı tasarımlara sahip ekstrüder vidaları verilmiştir. Çünkü ısıtma, taşıma, eritme ve karıştırma gibi işlemler vida ile gerçekleştirilir. Vidanın içinde yer aldığı silindir şeklindeki bölüm kovandır. Kovan çelikten yapılır ve yüksek aşınma direncine sahiptir. Genellikle kovanın aşınma direnci vidadan daha yüksektir. Çünkü vidayı tamir etmek ya da değiştirmek kovanı değiştirmekten daha kolaydır. (Mark, 2004; Baird, 2001; Vegt, 2002; Rauwendaal, 2001)

Vidalı bir ekstrüder tek bir vidadan oluşuyorsa “tek vidalı ekstrüder” adını alır ve tek vidalı ekstrüderler daha uzun eritme ve basınç bölgelerine sahiptir. Bir veya daha fazla vidadan oluşan ekstrüderlere “çok vidalı ekstrüder” denir.



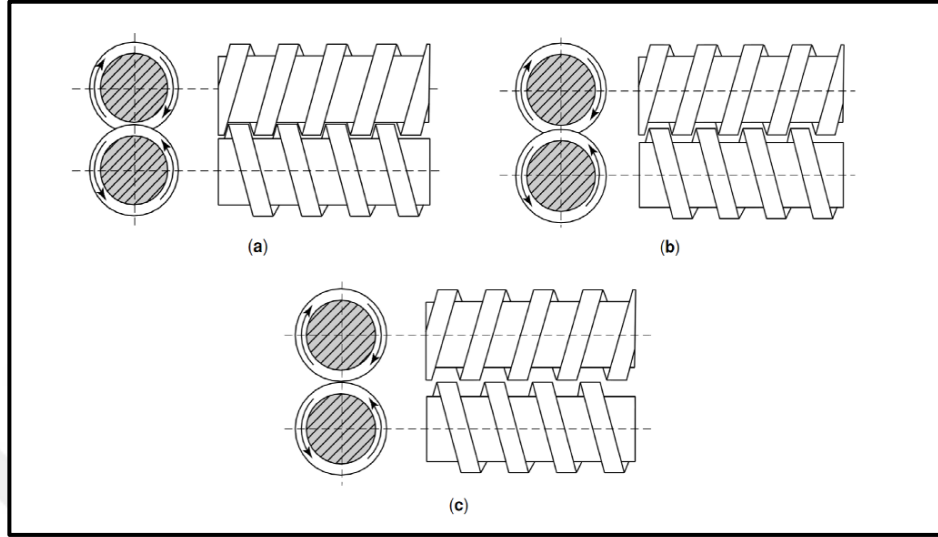
Şekil 1.19. Farklı tasarımlara sahip ekstrüder vidaları

Bu ekstrüderler eritme ve iki basınç bölgesi olacak şekilde tasarlanmaktadır. En çok kullanılan çok vidalı ekstrüder ise “çift vidalı ekstrüder”dir. Çift vidalı ekstrüderler dönme yönlerine göre ve vidaların iç içe geçmesine göre sınıflandırılabilirler. (Mark, 2004; Baird, 2001; Vegt, 2002; Rauwendaal, 2001) Eğer ekstrüderde iki vida aynı yönde dönüyorsa bu tip ekstrüderlere, “aynı yönde dönen çift vidalı ekstrüder” (co-rotating) denir ve bu tip ekstrüderler yüksek vida hızlarında çalışmaya uygundur. (Şekil 1.20) Eğer çift vidalı bir ekstrüderde vidalar zıt yönde dönüyorlarsa bu tip ekstrüderlere ise “ters yönde dönen çift vidalı ekstrüder” (counter rotating) denir.



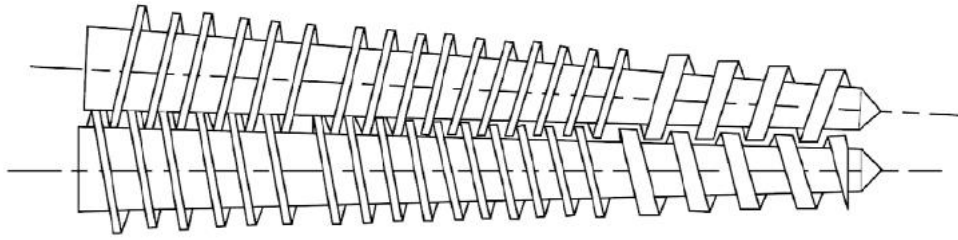
Şekil 1.20. Aynı ve zıt yönde dönen çift vidalı ekstrüder vidaları

Ayrıca çift vidalı ekstrüderlerde vidalar tamamen iç içe geçmiş şekilde (Şekil 1.21 (a)), kısmen iç içe geçmiş şekilde (Şekil 1.21 (b)) ya da tamamen ayrı ayrı olabilirler, (Şekil 1.21 (c)).



Şekil 1.21. Ters yönde dönen vidalar (a) tamamen iç içe geçmiş vidalar (b) kısmen iç içe geçmiş vidalar (c) tamamen ayrı vidalar

Çift vidalı ekstrüderlerde vidalar paralel şekilde yer alabildikleri gibi bununla birlikte konik şekilde de yer alabilirler. Şekil 1.22’de konik çift vidalı ekstrüder vida tasarımı gösterilmektedir.



Şekil 1.22. Konik çift vidalı ekstrüder

Vida hızı, vida sıcaklığı ve çıkış basıncı ekstrüder işlemi sırasında kontrol edilmesi gereken en önemli süreç değişkenleridir. Vida hızı ekstrüderin hacmine ve üretim kapasitesine bağlıdır. (Demiryürek, 2004)

Ekstrüzyonda ana işlem değişkenleri vida hızı ve sıcaklıktır. Temel parametreler ise vida uzunluğu (L) ve çapı (D) olup bu ikisinin birbirine oranı (L/D) ekstrüder karakteristiğini belirler. L/D büyük miktarda ekstrüderden çıkışı, polimer çıkışı

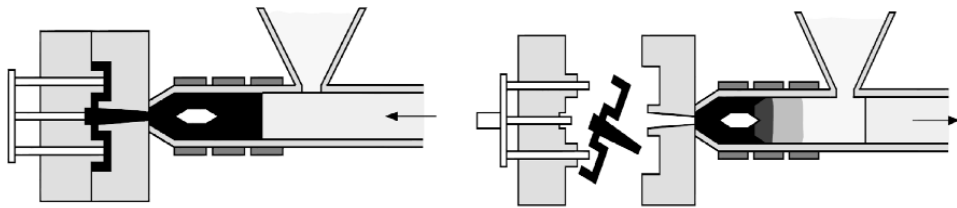
zamanını ve polimere ısı transferi için uygun olan silindir yüzeylerini ortaya çıkarır. (Akkurt, 2007)

1.7.2. Enjeksiyon

Enjeksiyonla kalıplama, termoplastikleri ve bazı termoset malzemeleri pellet veya toz halden çeşitli ürünlere dönüştürmek için kullanılan işleme tekniklerinden sadece birisidir. Enjeksiyonla kalıplamada basit olarak önce pellet ya da tozlar erimesi sağlanana kadar ısıtılır. Eriyik, malzemesinin alması istenilen şekildeki kalıba basınç altında enjekte edilir. Daha sonra katı hale gelinceye kadar beklenir. Son olarak kalıbın açılması ile ürün çıkartılır. Enjeksiyonla kalıplama makinası üç fonksiyonu yerine getirmek zorundadır:

1. Plastiği eritmek ve plastiğin basınç altında akmasını sağlamak,
2. Eriyik haldeki malzemeyi kalıba enjekte etmek,
3. Eriyik malzemeyi soğuk kalıpta katılaşıncaya kadar bekletmek ve daha sonra katı plastiği kalıptan çıkarmak. (Vegt, 2002; Ebewe, 2000)

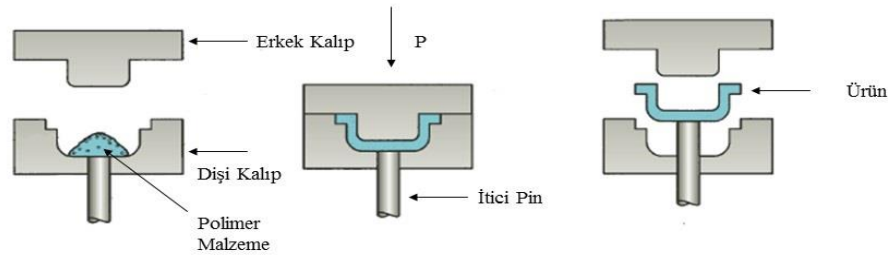
Bu işlevler, yüksek kalitede ve uygun maliyetle ürün alınabilecek şekilde optimize edilmiş bir sistem tarafından otomatik olarak yürütülmek zorundadır. Enjeksiyonla kalıplama makinesinin temel bileşenleri Şekil 1.23’de gösterilmiştir.



Şekil 1.23. Enjeksiyonla kalıplama makinesi

1.7.3. Basınçlı kalıplama

Basınçlı kalıplama yöntemi, ısıtma ya da soğutma uygulanabilen, istenilen şeklin boşluğuna sahip kalıplar arasına polimerin toz, tablet veya reçine halinde konularak basınç yardımıyla şekillendirildiği işlemdir. Uygulanan sıcaklık ve basınç polimer cinsine, ürün şekline, malzeme kalınlığına göre değişiklik göstermektedir. Şekil 1.24’de basınçlı kalıplama yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.24. Basınçlı kalıplama yöntemi

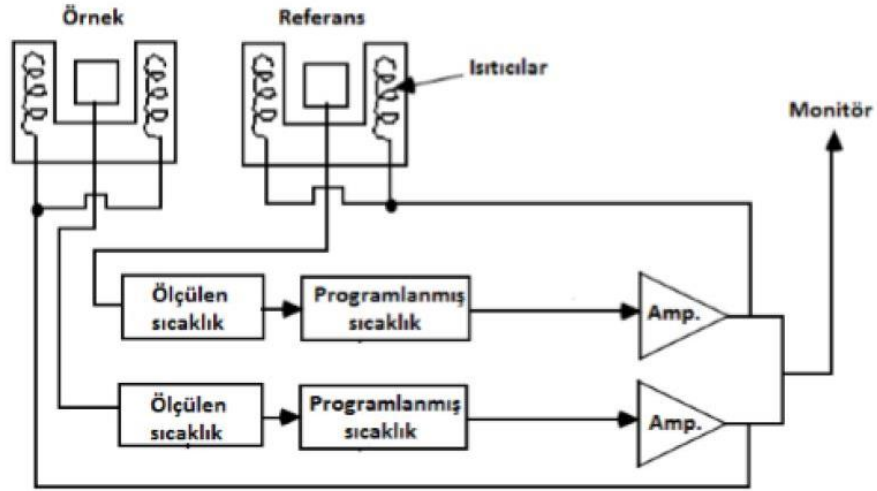
1.8. Kompozitlerin Karakterizasyon Yöntemleri

Tez çalışmasında ısıl özelliklerin belirlenmesinde diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve Termo-gravimetrik analiz (TGA) cihazları kullanılmıştır. Bu nedenle bu kısımda bu testlerle ilgili genel bilgiler verilmiştir.

1.8.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre

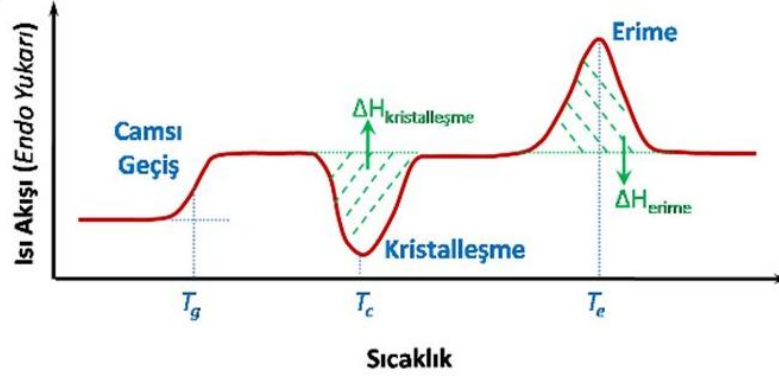
Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), örneğe ve referansa verilen ısı akısı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak kayıt altına alan ısıl karakterizasyon yöntemidir. Bu yöntem örnek ve referansın sıcaklıklarının aynı tutulması için verilen ısı akısı farkını ölçme temeline dayanır. DSC ile malzemenin ısıl geçişlerdeki entalpi değişimi (ΔH), erime sıcaklığı (T_m), camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kristallenme sıcaklığı (T_c), ısıl bozunma sıcaklığı ve çapraz bağlanma sıcaklığı ölçülebilir. (Kodre, 2014)

DSC'nin şematik gösterimi Şekil 1.25'de verilmiştir. DSC'de referans ve örnek olmak üzere iki hazne (chamber) bulunmaktadır. Örnek ve referans madde arasında ortaya çıkan sıcaklık farkı, örneğin bulunduğu taraftaki ısıtıcıya daha fazla elektrik akımı (ısı) uygulanarak giderilmeye çalışılır. (Nairn, 2003)



Şekil 1.25. DSC cihazının çalışma mekanizması (Nairn, 2003)

Analiz sırasında örnek sıcaklığı referans sıcaklığından yüksek olduğunda (endotermik) pozitif bir sinyal elde edilir. Referans sıcaklığı örnek sıcaklığından yüksek olduğunda (ekzotermik) negatif bir sinyal elde edilir. Şekil 1.26 'da bir DSC termografından elde edilen ısı geçişler gösterilmiştir.

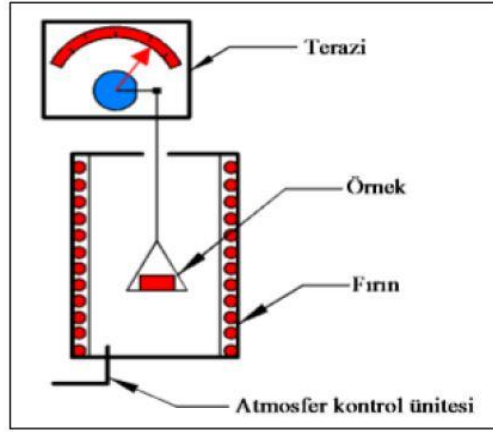


Şekil 1.26. DSC termografındaki ısı geçişler

1.8.2. Termo-gravimetrik analiz (TGA)

Termo-gravimetrik analizde kontrollü atmosferdeki (hava, azot) numunenin kütlesindeki değişim zamanın ve/veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kayıt altına alınır. Kütlenin veya kütle yüzdesinin, zamana, sıcaklığa ve atmosferdeki değişime karşı grafiği, termogram veya ısıl bozunma eğrisi olarak adlandırılır.

Şekil 1.27'de termo-gravimetrik analiz sisteminin şematik gösterimi verilmiştir.

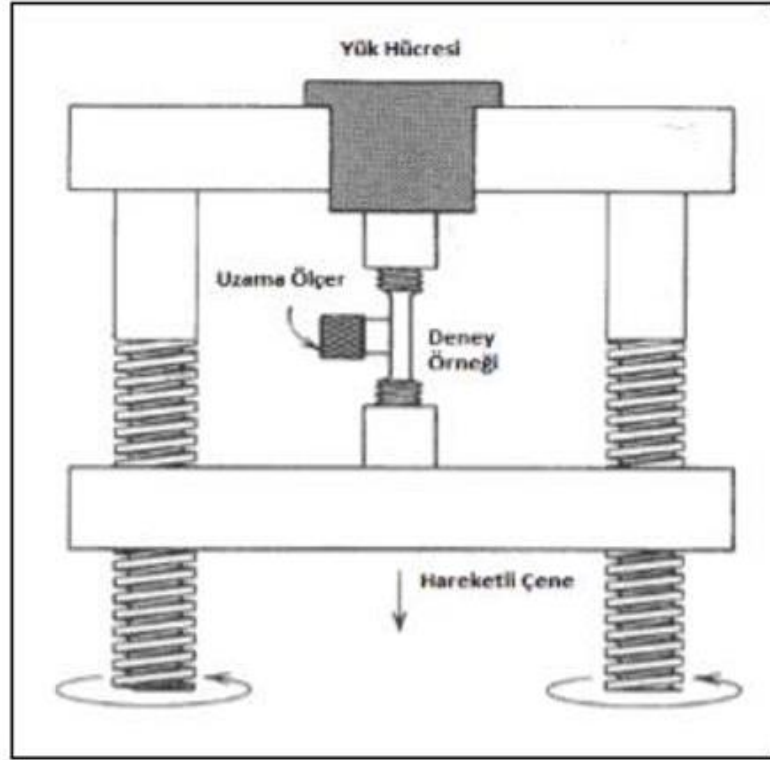


Şekil 1.27. Termo-gravimetrik analiz sisteminin şematik gösterimi

1.8.3. Çekme testi

Çekme testi, sabit gerilim altında polimerlerin sergilediği gerinim değişiminin kayıt altına alındığı mekanik bir testtir. Malzemelerin uygulanan statik yük altında sergiledikleri deformasyon davranışlarına göre sınıflandırılması ve özelliklerinin belirlenmesi için çekme testine sıklıkla başvurulmaktadır. Çekme testi, universal test cihazlarında alt ve üst çenelere örneğin yerleştirilmesi, ekstensometre gibi yardımcı cihazlar kullanılarak malzemenin uzaması ve bu uzamaya karşılık gösterdiği direncin kuvvet cinsinden ölçülmesiyle yapılmaktadır. Tipik bir çekme testi cihazı Şekil 1.28’de verilmiştir.

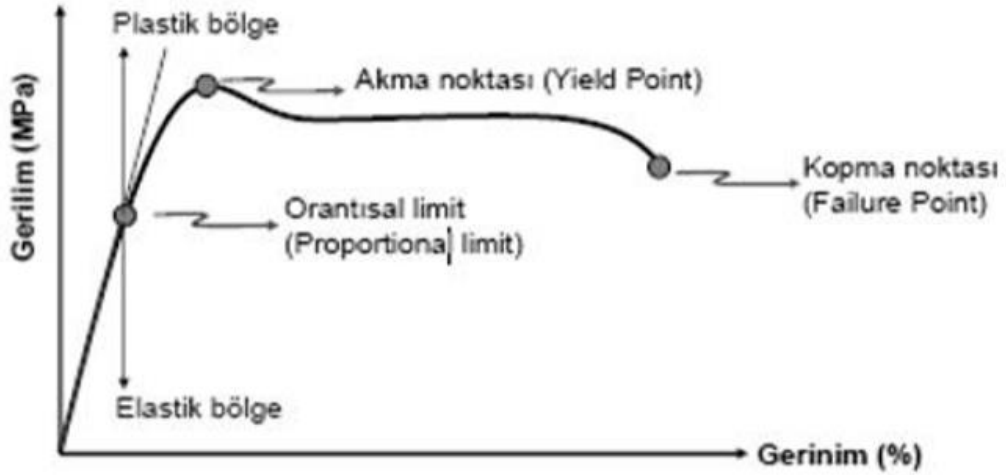
Çekme testinden genel olarak elde edilen bilgiler, akma, çekme ve kopma dayanımları, kopma uzama değerleri ve elastiklik modülüdür.



Şekil 1.28. Çekme testi cihazı basit gösterimi

Test sonucunda, uygulanan deformasyon ile malzemenin gerilim-gerinim (stress-strain) verileri grafiğe aktarılır. Uygulanan kuvvet, uygulanan yüzey alanına bölünerek gerilim verileri elde edilir.

Çekme testinden elde edilen gerilim-gerinim eğrisi altında kalan alan “tokluk” olarak tanımlanmakta ve bu değer malzemeyi kırmak için gerekli olan enerjiyi ifade etmektedir. Genel olarak malzemeler düşük gerilim değerlerinde elastiklik özelliklerini korumaktadırlar, bu durumda elde edilen deformasyon değerleri kalıcı olmamakta ve yük ortadan kaldırıldığında malzeme ilk boyutuna geri dönmektedir. Grafiğin lineerlikten sapmaya başladığı nokta “orantısız limit” olarak adlandırılmakta ve bu noktadan sonraki deformasyonlar malzemenin viskoz özelliklerinden dolayı kalıcı olmaktadır. Termoplastik malzemelere ait örnek bir gerilim-gerinim eğrisi Şekil 1.29’da verilmiştir. Grafik üzerinde “akma noktası” olarak tanımlanan noktaya gelindiğinde malzemede oryantasyondan dolayı boyun oluşumu meydana gelmektedir.



Şekil 1.29. Tipik bir termoplastik polimer gerilim-gerinim eğrisi

Denklem (1.1)'de bulunan “ σ ” gerilimi (MPa), “ F ” uygulanan kuvveti (N), “ A ” ise malzemenin başlangıçtaki kesit alanını (mm^2) ifade eder;

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1.1)$$

Gerinim değeri ise Denklem (1.2)'de verildiği gibi, başlangıçtaki boyu ile anlık uzama boyundaki farkın, başlangıçtaki boyuna oranıyla hesaplanmaktadır. Hesaplanan değer yüz ile çarpıldığında ise yüzde uzama değeri bulunmaktadır.

Denklem (1.2)' de bulunan “ ϵ ” uzamayı, “ L_0 ” uzama bölgesindeki ilk boyu (mm), “ L ” ise uzama bölgesinde oluşan uzunluğu (mm) ifade etmektedir;

$$\epsilon = \frac{L-L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (1.2)$$

Elastik modül gerilim-gerinim eğrisinde, elastik bölgedeki doğrunun eğiminden hesaplanmaktadır. Bu değer gerilimin gerinime oranıyla bulunabilmektedir. Denklem (1.3)' de bulunan “ E ” elastisite modülünü (MPa), “ $\Delta\sigma$ ” gerilim farkını, “ $\Delta\epsilon$ ” ise gerinim farkını ifade etmektedir;

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\epsilon} \quad (1.3)$$

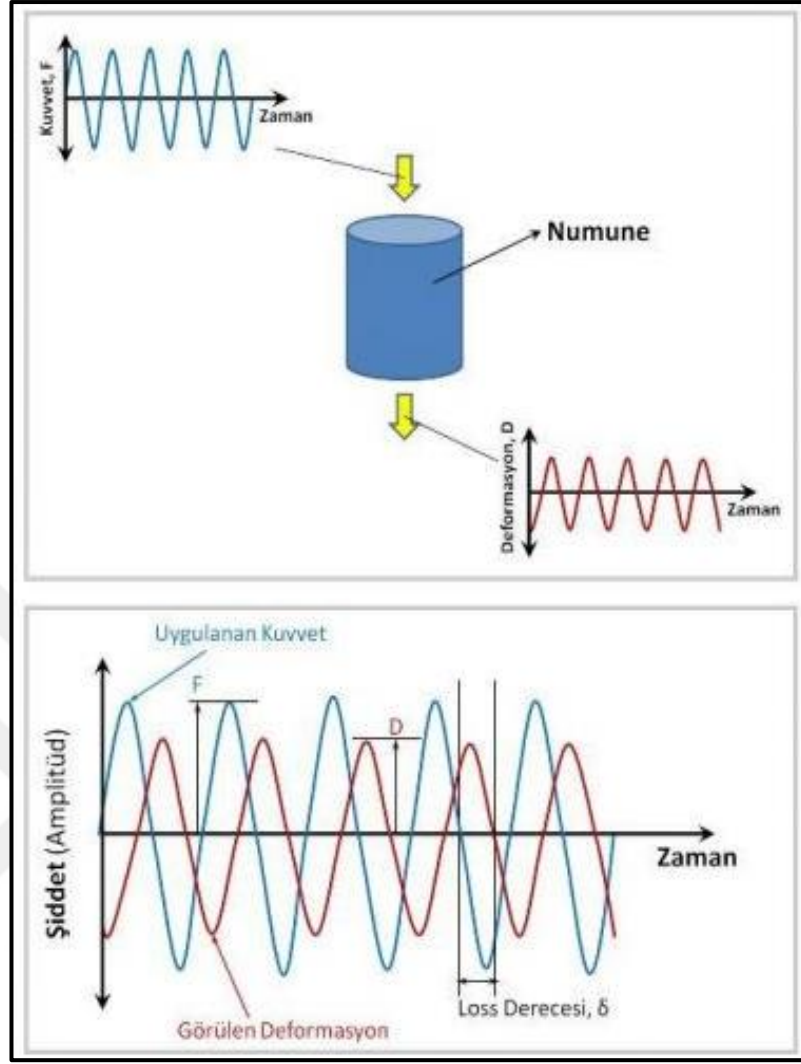
1.8.4. Dinamik mekanik analiz (DMA)

Dinamik mekanik analiz (DMA), polimerler, kompozitler gibi özellikleri geniş aralıkta değişen malzemelerin kuvvet, gerilim, gerinim, frekans ve sıcaklık ölçümleri gibi fiziksel özelliklerini tayin etmek için kullanılırlar (Şekil 1.30). Bu yöntemde malzemelere uygulanan mekanik stres nedeni ile deforme edilirken uygulanan kuvvete göre yer değiştirmedeki faz kayması ölçülerek enerji kaybı değerleri belirlenir.



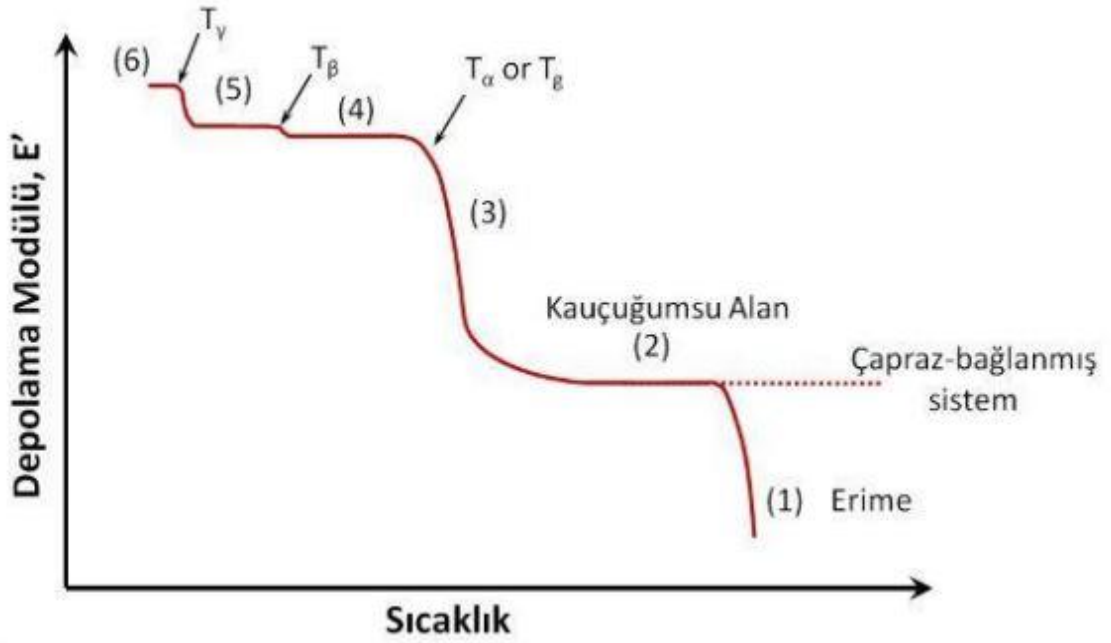
Şekil 1.30. DMA cihazı (URL-4)

DMA yöntemi ile sıcaklığa bağlı visko-elastik özellikleri kaydedilir ve numuneye salınan bir güç uygulayarak elastisite modülü ve sönümleme katsayısı belirlenir. DMA, diğer mekanik cihazlardan iki şekilde ayrılır. Birincisi, gerilme test cihazları sadece elastik parçacıklara odaklanır. İkincisi, gerilme test cihazları, doğrusal viskoelastik aralığın dışında çalışır. DMA ise viskoelastik aralığın içinde çalışır ve ayrıca yapılara daha duyarlıdır. DMA yöntemi moleküllerin hareketlerinden kaynaklanan hal değişimlerini saptar. Viskoelastik malzemelerin mekanik özellikleri sıcaklık, frekans ve zamana göre belirlenebilir (Şekil 1.31). Yapı-morfoloji ilişkisi hakkında da bilgi almak mümkündür.



Şekil 1.31. DMA cihazından elde edilen kuvvet- deformasyon

DMA' da Şekil 1.32'de görüleceği gibi, polimerlerin moleküler yapı-özellik karakterizasyonu, camsı geçiş dönüşümleri, kristalleşme, molekül kütlesi/moleküler bağlayıcılar, faz ayrımları, malzemede yaşlanma (aging) ve sünme (creep) gibi özellikler termosetlerde, termoplastiklerde, kauçuklarda, kompozitlerde ve biyo-malzemelerde görülebilir. (Menrad, 1999)



Şekil 1.32. DMA cihazında ısıl geçişlerin belirlenmesi

1.8.5. Yanma özelliklerinin karakterizasyonu

Polimerler yanabilen malzemelerdir. Günlük hayatta hemen her alanda kullanılan polimerlerin yandıkları esnada ortama ısı ile birlikte yanma ürünü olarak yanıcı gazlar açığa çıkabilmektedir. Yanma mekanizması üç aşamada gerçekleşir. İlk aşamada polimerik malzeme ısınmaktadır. İkinci aşamada ısının etkisiyle bozunma başlar. Son olarak bozunma sonucu yanıcı gazlar alevlenerek malzeme yanmaya başlar. Alevlenme, polimerin bozunduğunda oluşturduğu yanıcı gazların havadaki oksijenle birleştiği anda görünen bir olaydır. (Saçak, 2002)

Polimerlerin yanma özelliklerinin incelenmesi için çeşitli testler yapılmaktadır.

- Tutuşabilirlik testleri (UL-94)
- Alev yayılma testleri
- Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI)
- Isı salınım testleri (konik kalorimetre)
- Duman testleri

Aşağıda bu tezde yanma özelliklerinin karakterizasyonu için kullanılan yöntemler detaylı olarak anlatılmıştır.

1.8.5.1. Limit oksijen indeks (LOI)

Limit oksijen indeks (LOI) cihazı (Şekil 1.33) (akıcı bir oksijen-nitrojen karışımındaki) mum benzeri aşağı yönlü alev parlamasını destekleyebilmek için gereken minimum oksijen konsantrasyonunu ölçer. Ekipmanın ucuz ve gerekli örnek miktarının düşük olması sebebiyle bu yöntem tercih edilir. Fakat malzemenin gerçek boyutlardaki yanma kabiliyetine yalnızca LOI değeriyle ulaşılamaz. Çünkü düşük ısı girdisi ve yüksek oksijen konsantrasyonu söz konusudur. (Lewin, 1997)



Şekil 1.33. LOI cihazı

1.8.5.2. Konik kalorimetre

Konik kalorimetre yöntemi, malzemelerin yanma özelliklerinin incelenmesinde son yıllarda yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Şekil 1.34'de konik kalorimetre cihazı gösterilmiştir.

Isı salınımı, malzemelerin ve ürünlerin yanma karakteristiklerini değerlendirmek için sıkça başvurulana ana parametreler arasındadır. Konik kalorimetre cihazında, malzeme kontrollü bir alev kaynağı ile yakılarak meydana çıkan sıcaklık, ısı miktarı, gaz miktarı, yanma sırasında ulaşılan maksimum sıcaklık ve ısı salınım büyüklüğü zamana ve kütle kaybına bağlı olarak kayıt altına alınmaktadır. Isı salınım miktarı, yangının yayılmasının ve büyümesinin ana nedenidir. Bu nedenle malzemelerin yanma sırasındaki yaydığı ısı miktarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

Konik kalorimetre cihazı, oksijen tüketimine bağılı olarak ısı salınımını ölçen bir cihazdır. Cihaza eklenen gaz kromatografi cihazıyla birlikte yanma sırasında oluşan gazların ve uçucu maddelerinin analizi de yapılabilmektedir. Özellikle yangın sırasında malzemelerin açığa çıkardığı karbon monoksit ve karbon dioksit konsantrasyonlarının ölçümü de malzemelerin kullanım alanlarına uygunluğunun belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

Test sonucunda cihaz tarafından oksijen, karbon dioksit ve karbon monoksit konsantrasyonları ve kütle kaybı zamana bağılı olarak kaydedilir. Ayrıca malzemenin yanmaya başlaması için gereken süre de raporlanabilmektedir. Genel olarak elde edilen parametreler;

- Yanmaya başlama süresi,
- Alevin sönme süresi,
- En yüksek ısı salınımına ulaşma süresi,
- En yüksek ısı salınım miktarı,
- Toplam ısı salınım miktarı
- Anlık ısı salınım miktarıdır.



Şekil 1.34. Konik kalorimetre cihazı

1.8.6. Morfolojik karakterizasyon

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

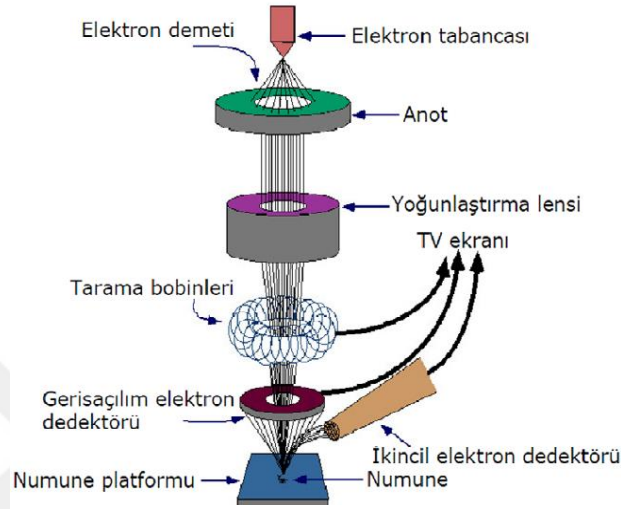
Taramalı elektron mikroskobu (SEM), örneklerin üç boyutlu yapısının görüntülenmesini ve incelenmesini sağlayan bir elektron mikroskobudur.

Taramalı elektron mikroskobu örneklerin yüzeyindeki çok küçük gözeneklerin ayrıntılı bir şekilde görüntülenmesini sağlar. (Calister, 2007) Taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumunun temeli; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşimlerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkmakta olan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanmaktadır. Bunlardan ilki, gelen elektron demetindeki elektronların malzemedeki atomlarla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışma sonucu ortaya çıkan ikincil elektronlardır. Bu elektronlar örnek yüzeyinin yaklaşık 10 nm'lik bir derinliğinden ortaya çıkarlar ve bunların tipik enerjileri en fazla 50 eV civarındadır. İkincil elektronlar foto-çoğaltıcı tüp yardımıyla toplanıp, örneğin tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilir. (URL-5)

Yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronlar numune üzerine odaklanır. Elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında çeşitli girişimler oluşur. Bu girişimler sonucunda meydana gelen etkiler uygun algılayıcılarda toplanır ve sinyal güçlendiriciden geçirilir. Son olarak da bir ekrana aktarılmasıyla SEM'de görüntü elde edilir.

İletken ve yalıtkan olarak SEM ile incelenen örnekler ikiye ayrılabilirler. İletken olmayan örneklerin görüntülerinin incelenebilmesi için ise bu örneklerin öncelikle iletken hale getirilmeleri gerekir. Bunun için de altın, alüminyum, altın/paladyum, karbon gibi ince iletken bir tabakayla kaplanmaları gerekir.

SEM’de büyütme oranı aralığı 10 ile 50.000 arasında olabilir. Ayrıca numunenin belli bölgelerindeki element bileşimlerinin nitel ya da yarı nicel analizlerini de yapmak mümkündür. SEM’in çalışma şekli, Şekil 1.35’de şematize edilmiştir. (Calister, 2007)



Şekil 1.35. SEM cihazının bölümleri ve çalışma prensibi (Cheremisinoff, 1996)

1.9. Literatür Özeti

Polimerler, günlük hayatımızın yanı sıra savunma, elektronik, otomotiv gibi birçok endüstrinin vazgeçilmez malzemeleri arasındadır. Petrol kökenli polimerlerin tüketiminin artmasıyla doğal kaynaklar üzerindeki etkileri de gün geçtikçe artmaktadır. Bununla birlikte petrol kökenli polimerlerin doğaya karışması da oldukça uzun zaman almaktadır, bu da çevresel sorunları ön plana çıkarmaktadır. Bu durumlar göz önüne alındığında ise yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyo-bozunur polimerler bir adım öne çıkmaktadır. Poli(laktik asit) ya da polilaktid (PLA) son yıllarda üzerine düşülen ve birçok alanda değerlendirilen biyo-bozunur polimerlerdendir. Ancak PLA'nın düşük tokluk ve zor işlenebilirlik gibi bazı eksiklikleri de mevcuttur. (Hashima ve diğ., 2010) Bu eksikliklerin aşılması için plastikleştirici eklenmesi, polikarbonat (PC) gibi polimerlerle karışım yapılması gibi çalışmalar literatürde mevcuttur. (Shanks ve diğ., 2006; Biresaw ve Carriere, 2002; Anderson ve Hillmyer, 2004; Reddy ve diğ., 2008; Lee ve diğ., 2011; Gajria ve diğ.,1996; Eguiburu ve diğ., 1998; La Mantia ve diğ., 2012)

PC, darbe direnci, yüksek ısı kararlılık gibi özellikleriyle birçok alanda kullanılan bir mühendislik plastiğidir. Ancak kendiliğinden bozunmama özelliği çevresel sorunları da beraberinde getirmektedir. PLA ve PC'yi karışım yaparak PLA'nın biyo-bozunur özelliğini ve PC'nin mükemmel mekanik özelliklerini tek bir malzemede birleştirmek mümkündür. Ancak PLA ve PC'nin yüksek yüzey gerilimlerinden dolayı bu iki polimer karışımı uyumlu olmayan davranış sergilemektedir. Bu durumda mekanik özelliklerde düşüşe sebep olmaktadır, bunun üstesinden gelebilmek için karışıma uyumlaştırıcılar eklenmektedir. (Lee ve diğ., 2011; Chen ve diğ., 2011; Phuong ve diğ., 2014)

Mekanik özellikleri geliştirmek için kullanılan diğer bir yöntem ise lif takviyesidir. Matris içerisinde bulunan liflerin uygulanan kuvveti absorbe ederek ya da matrisin her tarafına dağıtarak uygulanan kuvvetin şiddetini azalttığı bilinmektedir. Literatürde PLA'nın elyaf ile takviye edildiği çalışmalar bulunmaktadır. Ancak PLA biyo-bozunur bir malzeme olduğundan literatürdeki araştırmalar sentetik elyaftan çok doğal elyafla takviye üzerine yoğunlaşmıştır.

Hinchcliffe ve ark. PLA'nın mekanik özelliklerinin 3D printing metodu kullanarak doğal elyaf türleri ile (hintkeneviri, keten) geliştirilebileceğini göstermiştir. (Hinchcliffe ve diğ., 2016) Ancak doğal elyafla yapılan güçlendirmenin sentetik elyaf kadar etkili olmadığı bilinmektedir. (Huda ve diğ., 2006; Srinivas ve diğ., 2017) Bu nedenle, cam elyaf ve karbon elyaf takviye malzemelerinin kullanımı yüksek dayanım değeri elde etmek için gerekli olmaktadır.

Yuryev ve diğ. (2017) PC/PLA matrisini cam elyaf kullanarak güçlendirmeye çalışmışlardır. Bu çalışma sonucunda az miktarda kullanılan cam elyafın kompozitin dayanımı değerini arttırdığı ve uzama özelliklerini de koruduğunu raporlamışlardır. Ferreira ve diğ. (2017) kesikli karbon elyafı, 3D printing yöntemi kullanarak, PLA matrisinin çekme ve kayma modüllerinde saf PLA'ya kıyasla gelişme kaydetmişlerdir. Anwer ve Naguib (2016) nanokompozitteki karbon nanofiber miktarının artışının PLA'nın çekme dayanımını ve modülünü arttırdığını raporlamışlardır. Bu çalışmada cam elyaf da PLA matrisli kompozitlerin güçlendirilmesinde kullanılmıştır.

Jaszkiewicz ve diğ. (2013) PLA ve PP matrisli kompozitlerde doğal elyaflar ve cam elyaf kullanarak çalışma yapmış ve cam elyafın malzemenin çekme özelliklerine doğal elyaf türlerinden daha olumlu etki gösterdiğini belirlemişlerdir. Cousins ve diğ. (2017) PLA/PMMA karışımı ile cam elyaf katkılı PLA/PMMA karışımı kompozitleri çalışmışlar ve cam elyafın kompozitlerin mekanik özelliklerini ve ısıl dayanımlarını geliştirdiğini raporlamışlardır. Bunun yanında PMMA'nın kompozitlerin tokluk özelliklerine de olumlu etkisi olduğunu göstermişlerdir.

Lin ve diğ. (2017) çalışmaları sırasında, PLA/PC esaslı ve sentetik elyaf kullanarak kompozitlerin yanma özellikleri hakkında yapılan tek çalışmada ise PLA/PC (70/30) karışımına alüminyum hipofosfit (AP) ekleyerek denemeler yapmışlar ve AP'nin malzemenin yanma geciktiriciliği üzerine olumlu yönde etkilediğini göstermişlerdir. Ayrıca cam elyafın da yanma özellikleri üzerine olumlu etkileri olduğunu raporlamışlardır.

Bu tez çalışmasında ise PLA/PC karışımlarının artan KE takviyesi ile özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Literatürde KE takviyeli PLA/PC karışımına ait bir çalışmaya rastlanmamıştır.

2. MALZEME VE YÖNTEM

Bu kısımda çalışmada kullanılan malzemelerin özellikleri ve karakterizasyonu ile ilgili bilgiler verilmiştir. Bu çalışmada PLA, PC ve takviye amaçlı KE kullanılmıştır.

2.1. Malzemeler

Polimerik ana yapı olarak kullanılan Poli(laktik asit) PLA 2003D nolu kod ile NatureWorks 'den temin edilmiştir. Tablo 2.1`de çalışmada kullanılan PLA`nın özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.1. PLA özellikleri

Fiziksel Özellikler	Değer	Test Standardı
Eriyik Akış İndeksi	6	ASTM D 1238
İşleme Sıcaklığı (°C)	210	
Mekanik Özellikler	Değer	Test Standardı
Izod Darbe Testi (J/m)	16	ASTM D 256
Çekme Kuvveti (MPa)	53	ASTM D 882
Isıl Bozunma Sıc. Sıc. (°C)	55	ASTM E 2092
Gerilim Modülü (GPa)	3,5	ASTM D 882
Diğer Özellikler	Değer	Test Standardı
Spesifik Gravite (kg/m ³)	1,24	ASTM D 792
Berraklık	Transparan	

Tez çalışmasında takviye edici olarak kullanılan Polikarbonat, Kimyasal Mad. ve Dış Tic. Ltd. Şti.'den temin edilen Wonderlite PC 110`dur. Bu polimerin ısı, mekanik ve fiziksel özellikleri Tablo 2.2`de verilmiştir.

Tablo 2.2. PC özellikleri

Fiziksel Özellikler	Değer	Test Standardı
Eriyik Akış İndeksi (g/10dk)	10	ASTM D 1238
İşleme Sıcaklığı (°C)	300	
Mekanik Özellikler	Değer	Test Standardı
Akma gerilmesi (MPa)	65	ISO 527-1/-2
Charpy Darbe (kJ/m ²)	75	ISO 179/1eA
Izod Darbe Testi (kJ/m ²)	80	ISO 180/1A
Rockwell Sertlik	M77	ASTM D 785
Isıl Özellikler	Değer	Test Standardı
Vicat Yum. Sıc. (°C)	128	ISO 306
Isıl İletkenlik (W/(mK))	0,2	ASTM C
Diğer Özellikler	Değer	Test Standardı
Yoğunluk (kg/m ³)	1200	ISO 1183
Pusluluk (Haze) (%)	0,8	ASTM D 1003
Işık geçirgenliği (%)	1,58	ASTM D 1003

Takviye edici olarak kullanılan Karbon Elyaf ön kaplanmış (Poliüretan kaplı (PuKE) olarak Dowaksa`dan temin edilmiştir. Kullanılan karbon elyaf işleme öncesinde 0,6 cm boyunda ve 7µm çapındadır.

2.2. Yöntem

2.2.1. Örneklerin hazırlanması

Karışımlar hazırlanmadan önce PLA 80°C da 24 saat boyunca kurutulmuştur. Daha sonra KE takviyesinde kullanılacak karışım oranının belirlenebilmesi için farklı oranlarda PLA/PC karışımları üretilip mekanik özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan karışımların yüzde bileşimleri Tablo 2.3`de verilmiştir.

Daha sonra 90PLA10PC ve 50PLA/50PC karışımı KE takviyesi için seçilmiş ve KE takviyeli kompozitler hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozitlerin bileşimleri Tablo 2.4`de verilmiştir.

Tablo 2.3. Hazırlanan karışımların oranları

ÖRNEK	PLA (%)	PC (%)
90PLA10PC	90	10
80PLA20PC	80	20
70PLA30PC	70	30
60PLA40PC	60	40
50PLA50PC	50	50
40PLA60PC	40	60
30PLA70PC	30	70
20PLA80PC	20	80
90PLA10PC	10	90

Tablo 2.4. Karışım ve kompozitlerin karışım oranları

ÖRNEK	PLA (%)	PC (%)	KE (%)
90PLA10PC	90,0	10,0	0
90PLA10PC5KE	85,0	10,0	5,0
90PLA10PC10KE	81,0	9,0	10,0
90PLA10PC15KE	76,0	9,0	15,0
90PLA10PC30KE	63,0	7,0	30,0
50PLA50PC	50,0	50,0	0
50PLA50PC5KE	47,5	47,5	5,0
50PLA50PC10KE	45,0	45,0	10,0
50PLA50PC15KE	42,5	42,5	15,0
50PLA50PC30KE	35,0	35,0	30,0

KE takviyeli poli(laktik asit) / polikarbonat karışımlarının üretiminde “DSM Xplore” markalı aynı yönde dönen çift vidalı konik ve dikey mini ekstrüder kullanılmıştır. Çift vidalı dikey mini ekstrüder Şekil 2.1’de verilmiştir. Ağırlıkça %5, 10, 15, 30 KE içeren karışımlar besleme hunisi yardımı ile ekstrüdere beslenmiştir. Harmanlama işlemi sırasında kovan sıcaklığı 200-240 °C ve vida hızı 100 rpm olarak ayarlanmıştır. Karıştırma süresi ise besleme ve karıştırma dâhil olmak üzere 3 dakika olarak belirlenmiş ve uygulanmıştır.

Ekstrüderden çıkan eriyik haldeki malzeme, enjeksiyon cihazının 200-240°C ye ayarlanmış haznesine aktarılmıştır.



Şekil 2.1. Çift vidalı, dikey mini ekstrüder

Ardından eriyik haldeki malzeme 25 °C sıcaklıktaki kalıba 8 bar basınç ile basılmıştır. Hazırlanan karışımların ısı, mekanik ve ısı test örnekleri, çekme ve darbe testi numunesi olarak, “DSM Xplore” markalı enjeksiyonlu kalıplama cihazı kullanılarak üretilmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Mini enjeksiyon kalıplama cihazı

2.2.2. Karakterizasyon

Kompozitlerin ısı, mekanik, yanma ve morfolojik özelliklerinin belirlenmesi için aşağıda verilen yöntemler kullanılmıştır.

2.2.2.1. Isıl karakterizasyon

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

Üretilen örneklerin diferansiyel taramalı kalorimetri analizleri Mettler Toledo DSC 1 cihazı kullanılarak azot süpürücü gaz ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.3).

Numuneler 25 °C ile 200°C aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Ölçümler sırasında sisteme 80 ml/dakika akış hızında yüksek saflıkta azot gazı beslenmiştir. Sonuçlar “Stare System” yazılımı kullanılarak değerlendirilmiş. Camısı geçiş sıcaklıkları (T_g), erime sıcaklıkları (T_m), erime entalpileri (ΔH) elde edilen termografta belirlenmiş daha sonra ve % kristalinite (% X_c) değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 2.3. DSC cihazı

Termo-Gravimetrik Analiz Cihazı (TGA)

Üretilen örneklerin termo-gravimetrik analizleri Mettler Toledo Stare Trademark cihazı kullanılarak nitrojen atmosferi altında gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.4). Numuneler 25 °C ile 800°C aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Sonuçlar “Stare System” yazılımı kullanılarak değerlendirilmiş. Başlangıç bozunma

sıcaklığı (onset), bitiş bozunma sıcaklığı (endset) ve ortalama bozunma (average) sıcaklıkları hesaplanmıştır.



Şekil 2.4. TGA cihazı

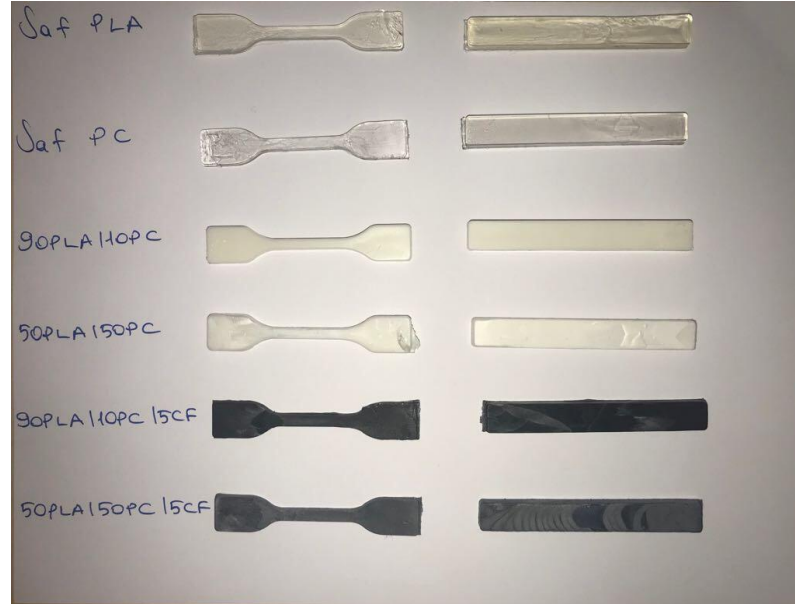
2.2.2.2. Mekanik Karakterizasyon

Çekme Testi Cihazı

Test numuneleri 4 mm genişlik, 2.10 mm kalınlık ve 30 mm uzunluk ile üretilmiştir (Şekil 2.5 ve Şekil 2.6). Kompozitlerin gerilme özellikleri için yapılan çekme testleri “Instron Trademark ” marka test cihazında 5 kN yük hücresi altında 5 mm/dk çekme hızında ve oda sıcaklığında yapılmıştır. (Şekil 2.7). Sonuçlar “Bluehill®” yazılımı kullanılarak değerlendirilmiştir ve kompozitlerin mekanik özelliklerini karşılaştırmak amacı ile kopma dayanımı, çekme modülü ve kopma uzaması değerleri ISO 527 standardına göre belirlenmiştir. Her gruptan beş örnek test edilmiş daha sonrada her bir grubun ortalama değerleri ve standart sapmaları hesaplanmıştır.



Şekil 2.5. Saf polimerler ve 90PLA10PC karışım ve kompozit numunelerinin fotoğrafları



Şekil 2.6. Saf polimerler ve 90PLA10PC karışım ve kompozit numunelerinin fotoğrafları



Şekil 2.7. Çekme cihazı

Dinamik Mekanik Analiz Cihazı

Dinamik mekanik analiz, kompozitlerin depolama modülü (E'), kayıp modülü (E'') ve Tan delta ($\tan\delta$) eğrilerinin belirlenmesi için çalışmada kullanılmıştır. 1 Hz frekansında 0,1 dB METRAVIB DMA 50N marka test cihazı kullanılarak ölçüm yapılmıştır (Şekil 2.8). Örnekler enjeksiyonla kalıplanmış çekme çubuklarından elde edilmiş olup 10.0×5.0×4.0 mm boyutlarına sahiptir.



Şekil 2.8. DMA cihazı

2.2.2.3. Yanma özelliklerinin karakterizasyonu

Limit Oksijen İndeks Cihazı (LOI)

Limit oksijen indeksi (LOI) değerleri, TS 11162-2 / ISO 4589-2 standardına göre Mares Analiz Cihazı (M-LOI-01) ile $130 \times 6,5 \times 3.25$ mm boyutlarındaki test çubukları kullanılarak analiz edilmiştir (Şekil 2.9).

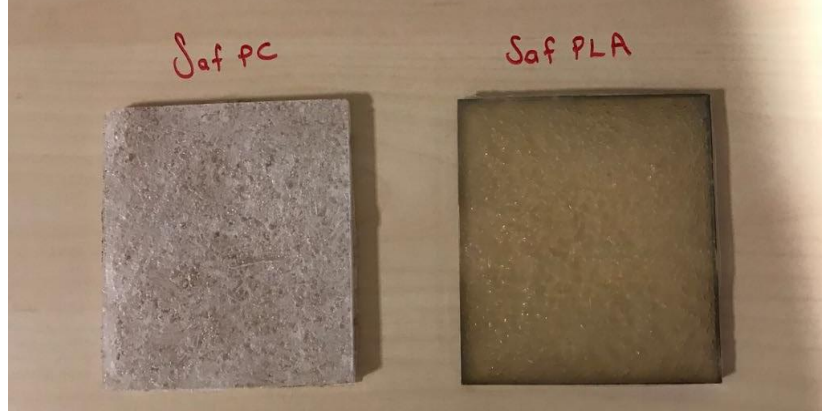


Şekil 2.9. LOI cihazı

Konik Kalorimetre

Kompozitlerin ısı salınım testleri ISO 5660-1 standardına göre $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ boyutlarında ve yaklaşık olarak 120 gr ağırlığa sahip plakalar ile analiz edilmiştir. Ekstrüderde bir çalışmada 12 gr örnek elde edildiği için tek bir konik kalorimetre numunesi için 9-10 kez çalışma yapılmıştır. Plaka eldesi için polimerler önce ekstrüderde $200\text{-}240^\circ\text{C}$ sıcaklıkta, makarna olarak üretilmiştir. Daha sonra pelletizer yardımıyla pellet haline getirilmiştir. $180\text{-}200^\circ\text{C}$ sıcaklıkta, 150 bar basınçta, 4 dakika boyunca hidrolik pres yardımıyla plakalar elde edilmiştir. Konik kalorimetre testi için Anadolu Üniversitesi Sivil Havacılık Araştırma ve Uygulama

Merkezinden hizmet alımı sağlanmıştır. Örnek olarak üretilen saf polimerlerin numuneleri Şekil 2.10`da gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Konik kalorimetre numune fotoğrafları

2.2.2.4. Morfolojik karakterizasyon

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM örnekleri, çekme testi sonucunda oluşan kırılma yüzeylerinden alınarak hazırlanmıştır. Altın ve paladyum ile kaplanmış örnek yüzeylerinin JSM-6510 Scanning Electron Microscope markalı taramalı elektron mikroskopu cihazında 3 farklı büyütme oranında SEM mikrografları elde edilmiştir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. SEM cihazı

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. PLA/PC Karışımlarının Karakterizasyonu

Tez çalışmalarında kullanılacak matris seçimi için Tablo 2.3 de gösterildiği gibi farklı oranlarda (90/10, 80/20... 10/90) PLA/PC matrisleri hazırlanmıştır.

3.1.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Farklı PLA/PC oranlarına sahip matrislerin ısı karakterizasyonu için diferansiyel taramalı kalorimetre cihazından yararlanılmıştır. DSC sonuçları Tablo 3.1`de verilmiştir. Burada bulunan % Xc değerleri Denklik 3.1`e göre hesaplanmıştır. Saf PLA`nın erime entalpisi 93,7 °C olarak alınmıştır. (Karşlı ve Aytaç, 2014)

$$\% Xc = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{(1 - W_{PLA}) \times \Delta H_m^0} \times 100 \quad (3.1)$$

Elde edilen bulgular göz önünde bulundurulduğunda PLA`ya daha yüksek T_g değerine sahip PC polimerinin eklenmesi ile karışımın T_g değerini yükselttiği görülmüştür. Genel olarak 4-6 °C arasında, 90/10 ve 10/90 karışımlarında ise 1-2 °C değişmiştir.

Karışımların T_m sonuçları değerlendirildiğinde PC`nin eklenmesi ile PLA`nın T_m değerlerini etkilemediği görülmüştür.

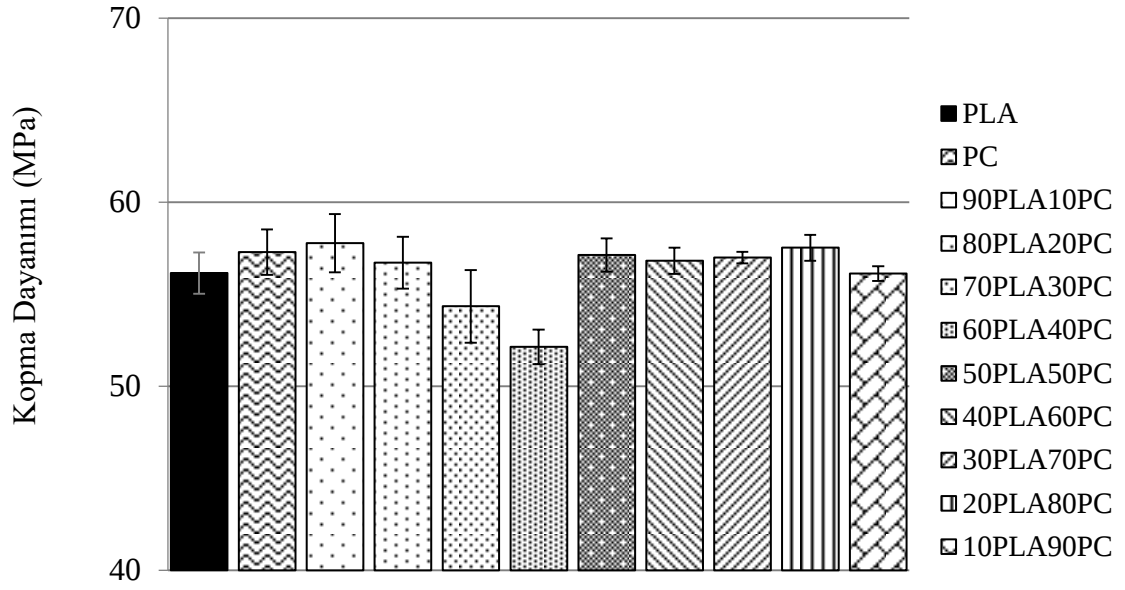
PLA`nın kristalinite yüzdeleri hesaplandığında, karışımdaki PC miktarının artmasıyla amorf yapıdaki PLA`nın kristalinite değerlerinin yükseldiği gözlenmiştir. Bu sonuçtan hareketle matris içerisinde başka bir polimerin varlığının PLA`nın kristallenmesinin yolunu açtığı sonucuna varılabilmektedir. (Chen ve diğ., 2011)

Tablo 3.1. Farklı PLA/PC oranlarına sahip karışımların DSC sonuçları

Örnek	T_g	T_m	$\Delta H_m(J/g)$	% Xc
PLA	60,7	151,7	21,2	1,9
PC	150,7	---	---	---
90PLA10PC	58,5	152,1	13,9	6,2
80PLA20PC	65,9	150,5	9,8	4,1
70PLA30PC	64,6	150,9	11,7	6,1
60PLA40PC	64,2	149,9	10,6	10,8
50PLA50PC	65,1	149,8	10,9	23,3
40PLA60PC	65,5	149,2	5,1	13,6
30PLA70PC	65,4	149,1	3,3	11,8
20PLA80PC	65,5	150,1	2,3	12,6
10PLA90PC	66,7	152,7	1,7	18,0

3.1.2. Çekme testi

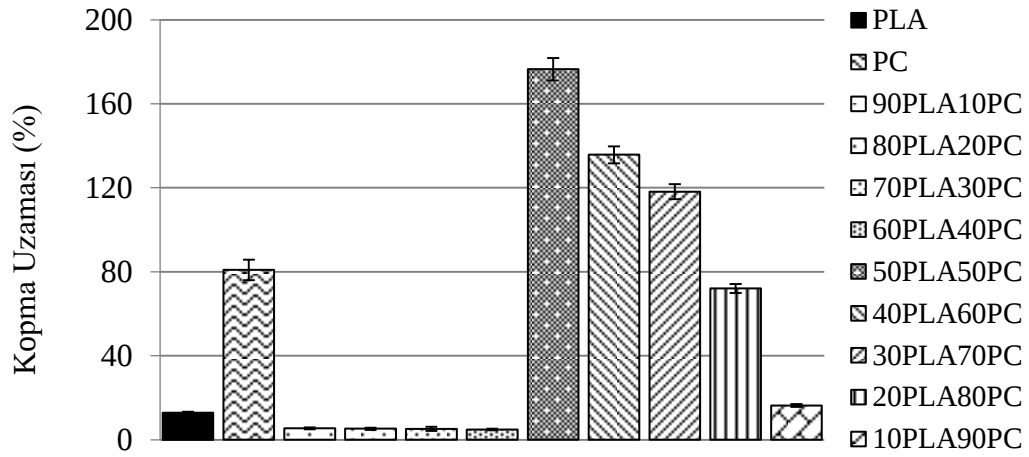
PLA/PC karışımlarının mekanik özelliklerinin incelenmesi için çekme testinden faydalanılmıştır. Saf polimerlerin ve karışımların kopma dayanım sonuçları Şekil 3.1`de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere saf PLA 56,16 MPa ve saf PC 57,29 MPa kopma dayanımı değerleri göstermiştir. PLA`ya %40`a kadar eklenen PC miktarı ile kopma dayanımlarında doğrusal bir azalma gözlenmiştir. PC eklendikçe 50PLA50PC`den sonra 20PLA80PC`ye kadar benzer dayanım göstermektedir. 10PLA90PC`dan sonra tekrar azalma eğilimi göstermiştir. En yüksek kopma dayanımı 57,78 MPa ile 90PLA10PC`de gözlenmiştir.



Şekil 3.1. Farklı PLA/PC oranlarına sahip karışımların çekme dayanım grafiği

Kopma-uzama sonuçları analiz edildiğinde ise %40 ve daha az PC içeren karışımların kopma uzamaları, %50 ve üzeri PC içeren karışımlarla kıyaslandığında oldukça düşük olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.2). En yüksek uzama değeri %176,46 ile 50PLA/50PC bileşiminde gözlenmiştir. 50PLA50PC karışımında görülen bu yüksek uzamanın sebebi olarak iki polimer molekülleri arasındaki etkileşimin maksimum olması sonucu oluşan kopolimer yapısı verilebilir. (Kanzawa ve Tokumitsu, 2011)

Hazırlanan PLA/PC karışımları arasında, ana kriter olarak çekme sonuçları göz önünde bulundurulmuş, sırasıyla en yüksek kopma dayanımı ve en yüksek kopma uzama sonucu elde edilen 90PLA10PC ve 50PLA50PC matrisleri KE takviyesi etkisinin incelenmesi için ana matrisler olarak seçilmiştir.



Şekil 3.2. Farklı PLA/PC oranlarına sahip karışımların uzama grafiği

3.2. Kompozitlerin Karakterizasyonu

3.2.1. Isıl karakterizasyon

3.2.1.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Saf polimerlerin, PLA/PC karışımlarının ve kompozitlerin ısı özellikleri, camlı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), erime entalpisi (ΔH_m) ve kristalizasyon derecesi (X_c) değerleri, DSC cihazı yardımıyla elde edilmiştir. Saf PLA, PC, PLA/PC karışımı ve kompozitlerin ısı özellikleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2. Saf polimerler, PLA/PC karışımları ve kompozitlerinin DSC sonuçları

Örnek	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PLA	60,7	120,4	151,8	21,2	1,9
PC	150,7	---	---	---	---
90PLA10PC	58,5	122,4	152,1	13,9	6,2
90PLA10PC5KE	62,1	125,1	151,1	15,3	3,3
90PLA10PC10KE	61,1	122,7	151,6	17,2	3,6
90PLA10PC15KE	61,6	121,9	150,2	14,6	1,6
90PLA10PC30KE	57,6	121,1	149,7	15,9	6,7
50PLA50PC	65,1	---	149,8	10,9	23,3
50PLA50PC5KE	64,0	---	151,1	7,9	17,9
50PLA50PC10KE	64,5	---	148,9	3,4	8,1
50PLA50PC15KE	63,9	---	148,8	4,8	11,9
50PLA50PC30KE	62,8	---	148,2	2,9	8,8

Saf polimerlerin ve PLA/PC karışımlarının T_g değerleri göz önüne alındığında, 50PLA50PC karışımlarının T_g değerinin saf PLA ve 90PLA10PC karışımından daha

yüksek olduğu görülmektedir. T_m değerlerinin ise birbirine çok yakın olduğunu görülmüştür. En yüksek $\%X_c$ değerini 50PLA50PC verirken esas alınan iki ana karışım içinde KE miktarı arttıkça $\%X_c$ değerleri azalmıştır. 50PLA50PC karışımlarındaki T_g değerlerinin saf PLA ve 90PLA10PC karışımına kıyasla yüksek olmasına DMA sonuçları kısmında da görüleceği gibi 50PLA50PC karışımındaki kopolimer oluşumunun neden olduğu gösterilebilir.

3.2.1.2. Termo-gravimetrik analiz (TGA)

Saf polimerlerin, karışımların ve kompozitlerinin ısıl kararlılık özellikleri TGA cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen termo-gravimetrik analiz sonuçları Tablo 3.3'de özetlenmiştir. 90PLA10PC ve 50PLA50PC karışımları ve kompozitlerin benzer başlangıç bozunma sıcaklığı (onset) değerleri gösterdiği, bununla birlikte, 90PLA10PC ve 50PLA50PC matrisli kompozitlerin bitiş bozunma sıcaklığı değerlerinde yaklaşık 20-30 °C'lik bir farklılık meydana geldiği gözlemlenmiştir.

Değerler göz önüne alındığında, PC miktarının ve karbon elyaf miktarının artışının kompozitlerin kalıntı miktarını arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır.

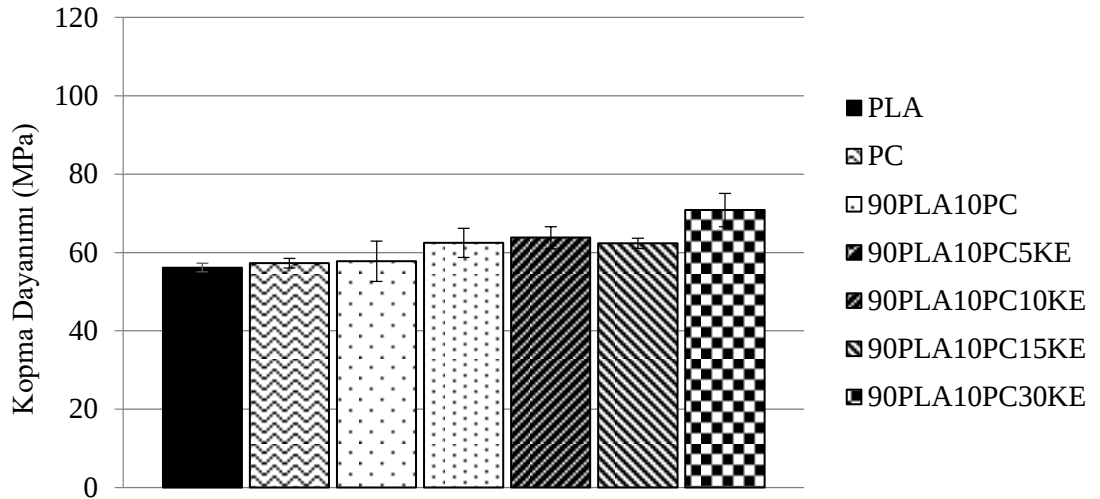
Tablo 3.3. Saf Polimerler, PLA/PC karışımları ve kompozitlerinin TGA sonuçları

Örnek	Onset (°C)	50% Kütle Kaybı Sıc (°C)	Endset (°C)	Kalıntı Miktarı @ 750 °C (%)
PLA	338	352	374	0
PC	484	501	520	22
90PLA10PC	337	355	372	1
90PLA10PC5KE	326	341	385	5
90PLA10PC10KE	327	349	393	11
90PLA10PC15KE	322	339	408	11
90PLA10PC30KE	327	355	401	28
50PLA50PC	341	371	472	6
50PLA50PC5KE	337	360	440	3
50PLA50PC10KE	342	380	471	15
50PLA50PC15KE	337	378	479	18
50PLA50PC30KE	333	389	450	31

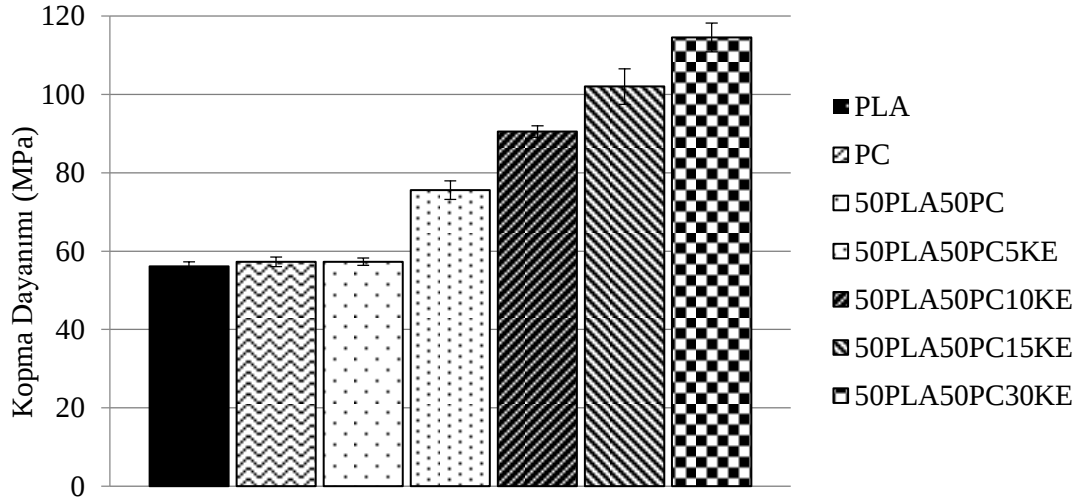
3.2.2. Mekanik karakterizasyon

3.2.2.1. Çekme testi

Saf polimerlerin, PLA/PC karışımlarının ve kompozitlerin kopma dayanımları Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te verilmiştir. Çekme dayanımı grafiklerinde görüldüğü gibi, saf PLA, PC ve PLA/PC karışımları yaklaşık olarak aynı kopma dayanımını vermiştir (57 MPa). 90PLA10PC ve 50PLA50PC karışımlarının kopma dayanımları KE ilavesi ile arttırılmıştır. Genel olarak, KE ilavesi 50PLA50PC karışımında, 90PLA10PC karışımına kıyasla daha yüksek bir dayanım değeri göstermiştir. 90PLA10PC karışımı ile kıyaslandığında 50PLA50PC matrisinde, bölüm 3.1.2'de bahsedildiği üzere kopolimer oluşumundan dolayı daha yüksek kopma dayanım sonuçları elde edilmiştir. Özellikle PLA ve PC polimerlerinin birbirleri ile uyumlu olmayan karışım oluşturduğu göz önünde bulundurulduğunda, biyo-bozunur ve tok malzeme elde edilmesi için yapılan bu karışımın uyumlu olmamalarından dolayı beklenen dayanıma ulaşamamasının meydana getirdiği olumsuz durumun karbon elyaf ilavesi ile bir miktar ortadan kaldırıldığı sonucuna ulaşılabilir. En yüksek kopma dayanımı %30 KE ilaveli 50PLA50PC kompozitinde, 50PLA50PC karışımına göre %200 artışla, 114,6 MPa olarak ölçülmüştür.



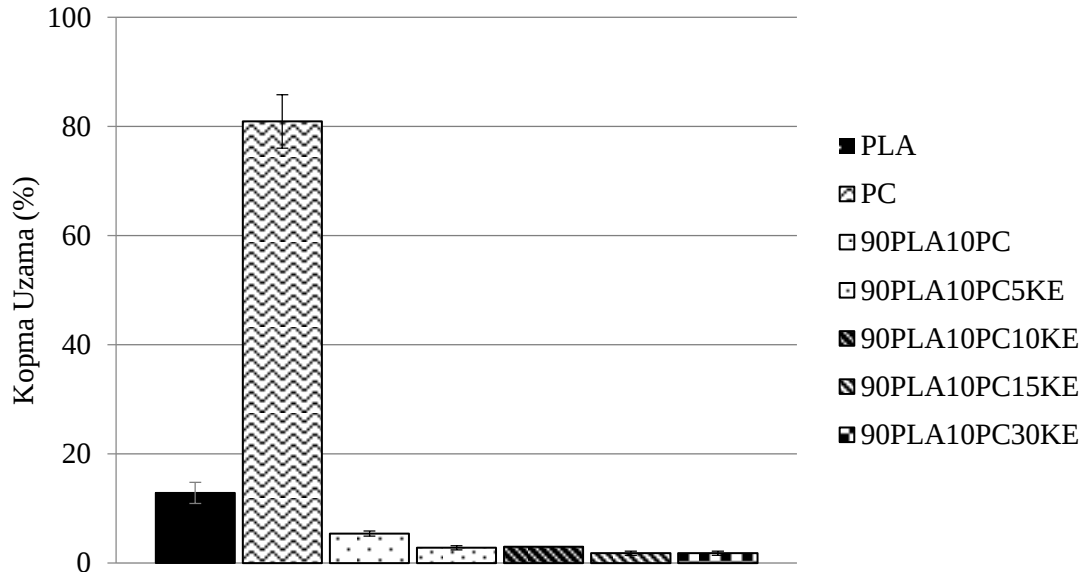
Şekil 3.3. 90PLA10PC karışımı ve kompozitlerinin kopma sonuçları



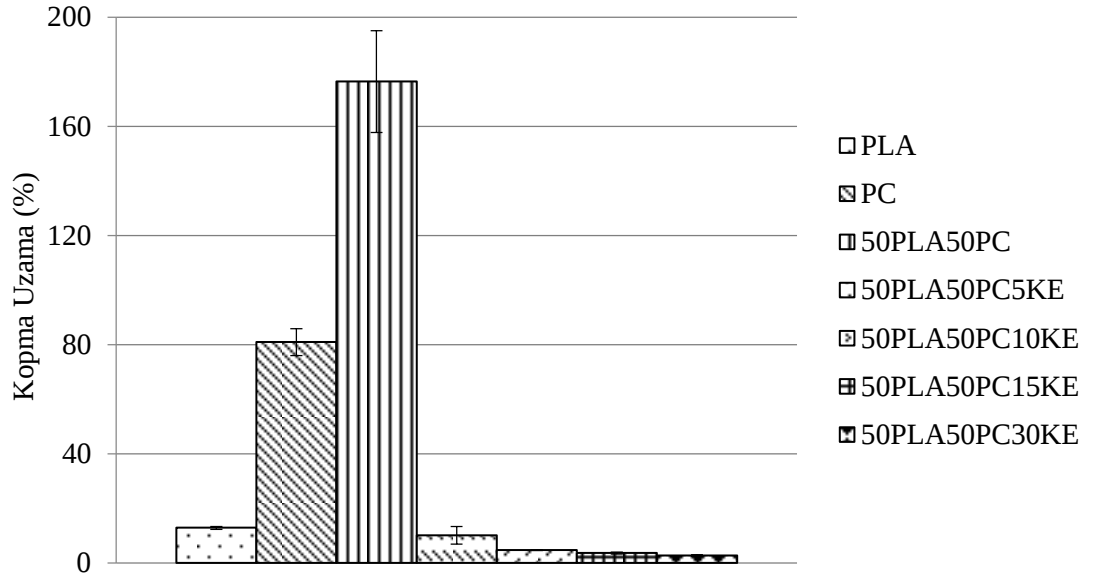
Şekil 3.4. 50PLA/50PC karışımı ve kompozitlerinin kopma sonuçları

Saf polimerlerin, PLA/PC karışımlarının ve kompozitlerinin kopma uzama sonuçları Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da verilmiştir. PLA ve PC'nin kopma uzama sonuçları karşılaştırıldığında PLA'nın, (%12) PC (%80,9)'ye kıyasla daha düşük kopma uzama gösterdiği görülmüştür. Ayrıca, 50PLA50PC karışımının %176,46 kopma uzama göstermesine karşın 90PLA10PC yalnızca %5,4 uzama göstermiştir. Bu durum literatürde faz ayrılması ile açıklanmaktadır. (Phuong ve diğ., 2014) Matristeki PLA miktarı arttıkça, PC'nin dağılmış faz olmasıyla özellikler PLA'ya yakın sonuçlar vermektedir. 50PLA50PC ise saf PC'den daha yüksek uzama değeri göstermiştir. Literatürde de benzer sonuç PLA'nın matris içerisindeki tokluk etkisi olarak açıklanmaktadır. (Phuong ve diğ., 2014) Artan PC miktarıyla birlikte özellikler her

iki polimerin davranışlarından da eşit miktarda etkilenmektedir. Bu durumda 90PLA10PC'deki gibi baskın PLA özelliklerinden ziyade karışım, her iki polimerin de özelliklerini yansıtmaktadır. Sonuç olarak PLA, matrisin özelliklerini baskılamaktan daha çok PC'nin uzamasını destekleyen bir davranış göstermektedir. Ayrıca matris içerisindeki kopolimer oluşumuyla artan molekül ağırlığının da PC'nin uzama değerinden daha fazla uzama değerini desteklediği düşünülmüştür.



Şekil 3.5. 90PLA10PC karışımı ve kompozitlerinin kopma uzama sonuçları



Şekil 3.6. 50PLA50PC matrisli karışım ve kompozitlerin kopma uzama sonuçları

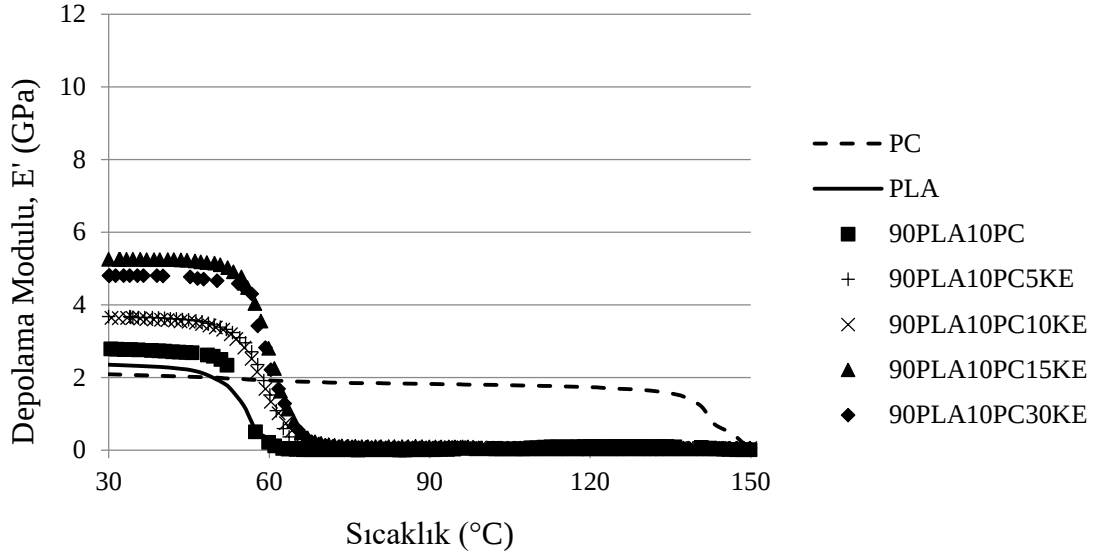
Genel olarak, KE ilavesi ile PLA/PC bazlı kompozitlerinde kopma uzama değerleri azalmıştır. Bu durum kırılma mekanizması (failure mechanism) olarak literatürde geçmektedir. Elyaf takviyeli kompozitlere yük uygulandığında, lif uçlarında mikro çatlaklar oluşmaktadır. Mikro çatlaklar zamanla lif boyunca artarak matrise dağılmaktadır.

Daha sonra kompozitlerde kopma mekanizması görülür bu durum lif uçlarının sayısına da bağlıdır. Lif yükleme oranı arttıkça dolayısıyla lif uçları da artmaktadır ve kompozit yapı daha düşük uzama değeri vererek kopmaktadır. (Li ve Zhang, 2010)

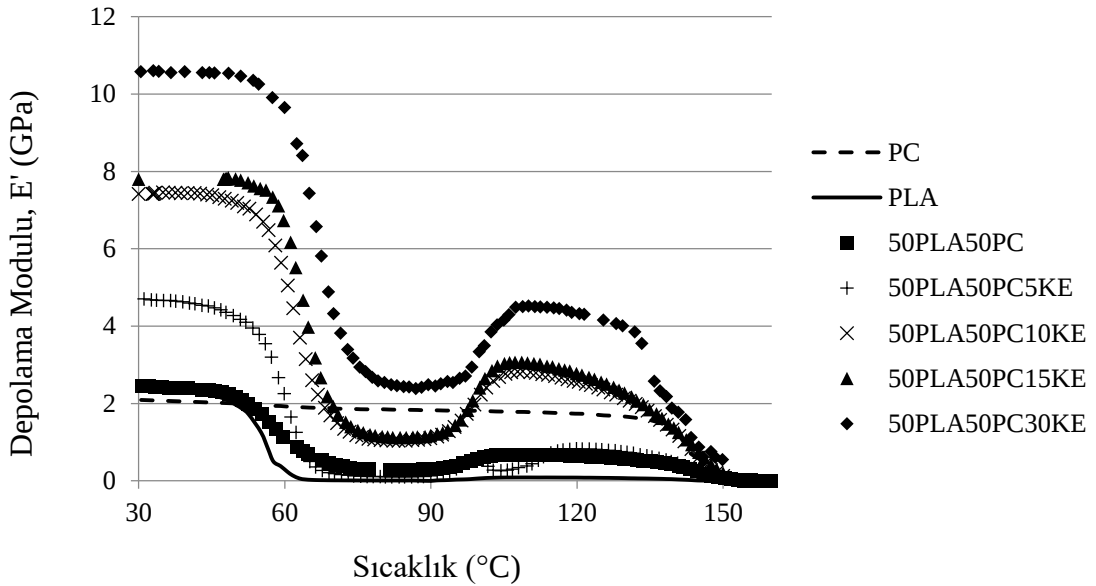
3.2.2.2. Dinamik mekanik analiz (DMA)

PLA, PC ve PLA/PC karışım ve kompozitlerine ait depolama modül grafikleri Şekil 3.7 ve Şekil 3.8 de, $\tan\delta$ grafikleri Şekil 3.9 ve Şekil 3.10`de verilmiştir. Karışımların depolama modülünün 50 °C altında, saf PLA ve PC`den daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Kompozitlerin depolama modülleri kıyaslandığında en yüksek değer, Şekil 3.7`de görüldüğü üzere %30 karbon elyaf içeren 50PLA50PC30KE kompozitinde elde edilmiştir. Ek olarak, %30 karbon elyaf içeren 90PLA10PC30KE karışımı ile %5 karbon elyaf içeren 50PLA50PC5KE kompozitlerinin depolama modül eğrilerinin çakıştığı elde edilen bulgular arasında yer almıştır. 50PLA50PC

matrisli kompozitlerde de yine kopolimer oluşumundan dolayı yeni bir pik görülmüştür.



Şekil 3.7. 90PLA/10PC karışımı ve kompozitlerinin depolama modülü grafikleri



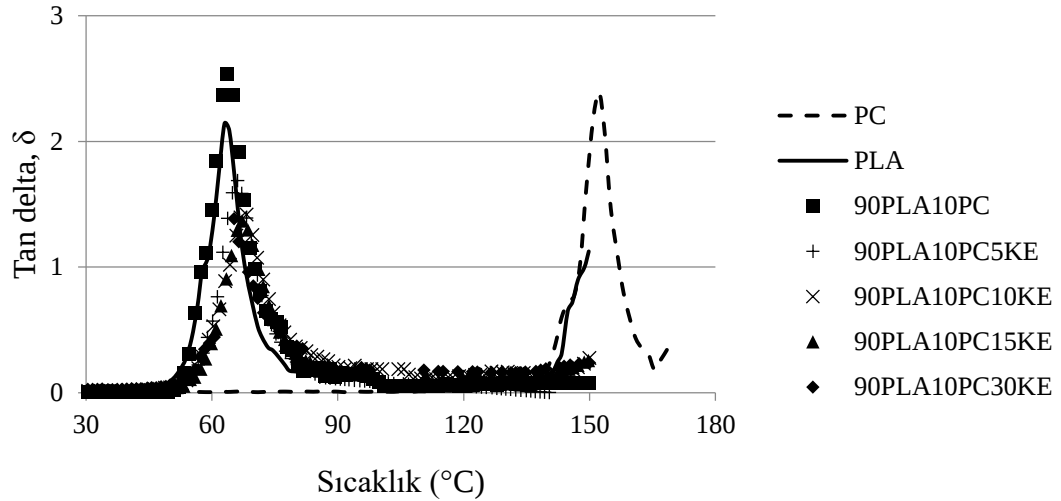
Şekil 3.8. 50PLA/50PC karışımı ve kompozitlerinin depolama modülü grafikleri

Tan δ grafiklerinde yaklaşık 70 °C ve 160 °C civarında iki pik, sırasıyla, PLA ve PC'nin T_g değerlerini vermektedir.

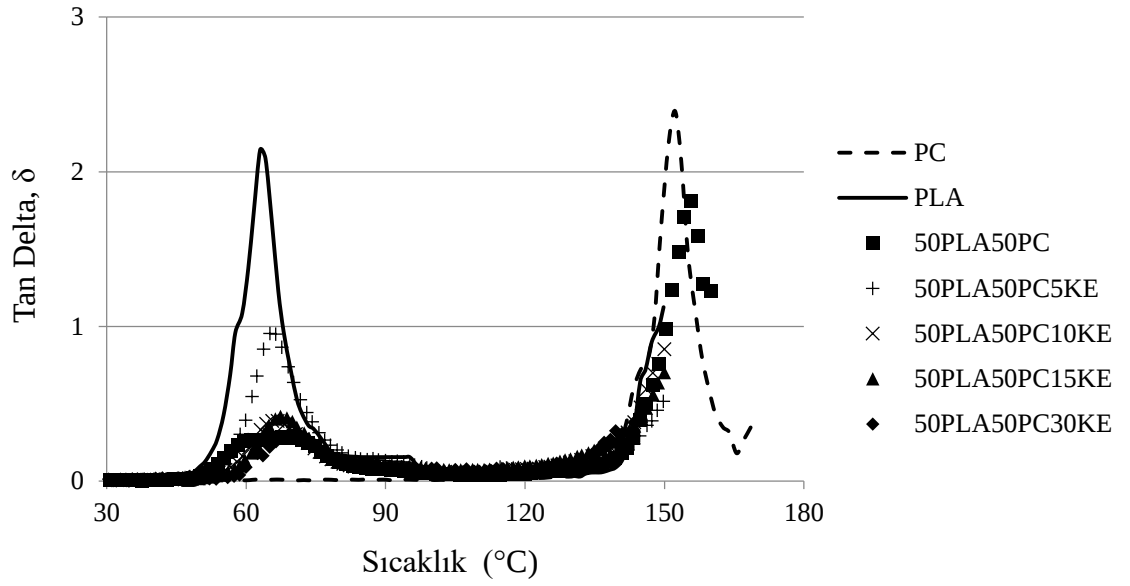
Her iki karışım türünde de PLA ve PC'nin T_g değerleri yaklaşık olarak aynı elde edilmiştir. Bununla birlikte, PC miktarının arttığı 50PLA/50PC karışımında, 90PLA/10PC karışımına kıyasla tan δ yüksekliğinin azaldığı göze çarpmaktadır.

Kanzawa ve Tokumitsu (2011) yaptıkları çalışmada bu azalışın, PLA ve PC'nin uyumlu olmamalarına karşın iki malzeme arasında olan etkileşimler sonucunda meydana geldiğini belirtmişlerdir. Geçiş bölgesinde meydana gelen düşme, elastisitedeki azalmayı ölçmekte ve DMA testi sırasında malzemeyi deforme etmek için kullanılan enerjinin çoğunun ısı enerjisine dönüştürüldüğünü göstermektedir. (Huda ve diğ., 2006) PLA ve PC arasındaki etkileşim arttıkça enerji dağıtımı ve moleküler hareketlilik azalmaktadır. (Karlı ve Aytaç, 2014) Sonuç olarak tan δ yüksekliğinde meydana gelen azalma moleküler hareketliliğin ve enerji yayılımının azalmasıyla açıklanmaktadır. Tan δ grafiklerinde yaklaşık 120 °C'de oluşan ikinci pik ise PLA ve PC arasında kopolimer oluşumu olarak açıklanmaktadır. (Kanzawa ve Tokumitsu, 2011)

Literatürde 110-120 °C'da gözlenen pikin PLA'nın kristallenmesi olarak yorumlandığı çalışmalarda bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında elde edilen çok yüksek uzama değeri 50PLA/50PC için kopolimer oluşumunu destekler niteliktedir. Ancak aynı sıcaklıkta aynı anda PLA'nın soğuk kristallenmesi de olmuş olabilir.



Şekil 3.9. 90PLA/10PC karışımı ve kompozitlerinin tan δ grafikleri



Şekil 3.10. 50PLA/50PC karışımı ve kompozitlerinin tan δ grafikleri

3.2.3. Yanma özelliklerinin karakterizasyonu

3.2.3.1. Limit oksijen indeks (LOI)

LOI testi polimerik malzemelerin yanma özelliklerinin analizi için sıkça başvurulan bir yöntemdir. Tablo 3.4'de PLA, PC ve PLA/PC karışımları ve kompozitlerinin LOI sonuçları özetlenmiştir. PLA ve PC'nin LOI sonuçları sırasıyla 22,1 ve 28,3 olarak belirlenmiştir. 90PLA10PC karışımı ve kompozitlerinin LOI sonuçlarına bakıldığında artan KE ilavesi ile LOI değerlerinin kısmen azaldığı görülmüştür. Karışımların LOI sonuçları kıyaslandığında PC ilavesinin LOI değerlerini bir miktar yukarı çektiği görülmüştür. 50PLA50PC matrisli kompozitlerin LOI sonuçlarının 90PLA10PC matrisli kompozitlerden daha yüksek olduğu sonucu elde edilmiştir. En yüksek LOI değeri 26,0 ile 50PLA50PC30KE kompozitinde belirlenmiştir.

Tablo 3.4. Saf Polimerler, PLA/PC karışımları ve kompozitlerinin LOI sonuçları

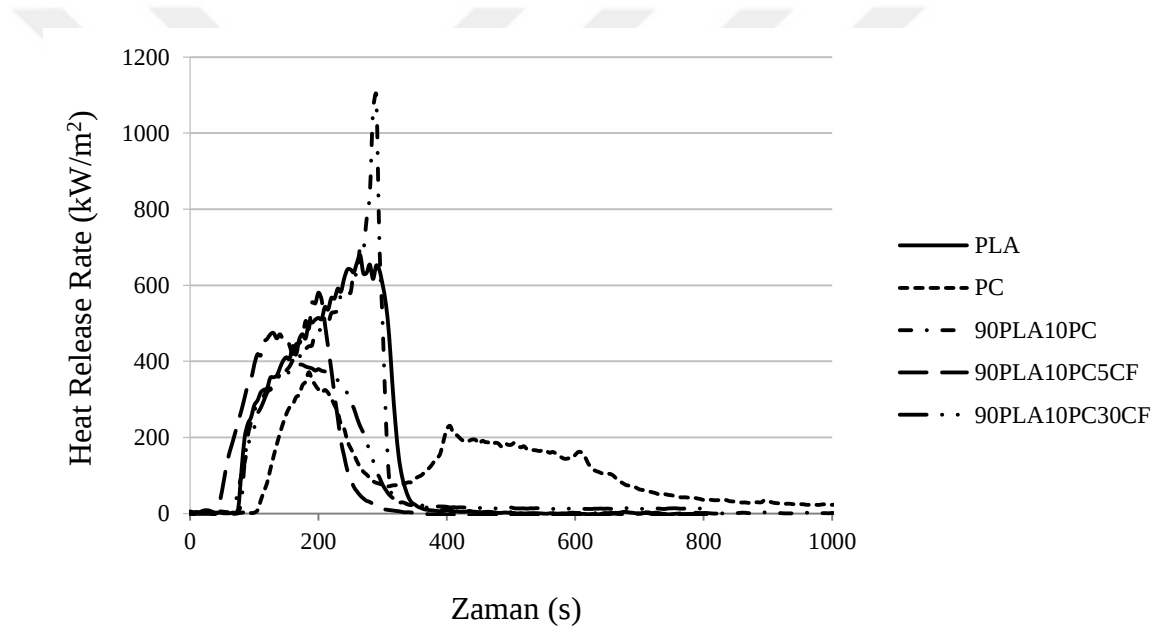
Örnek	LOI	Yanma Süresi (s)	Yanma Miktarı
PLA	22,1	2,3	GEÇTİ
PC	28,3	2,2	GEÇMEDİ
90PLA10PC	22,4	74,3	GEÇTİ
90PLA10PC5KE	22,3	2,7	GEÇTİ
90PLA10PC10KE	20,4	4,5	GEÇTİ
90PLA10PC15KE	20,5	4,9	GEÇMEDİ
90PLA10PC30KE	21,3	11,6	GEÇMEDİ
50PLA50PC	23,5	3,1	GEÇMEDİ
50PLA50PC5KE	23,7	2,7	GEÇTİ
50PLA50PC10KE	24,6	2,8	GEÇTİ
50PLA50PC15KE	25,5	3,4	GEÇTİ
50PLA50PC30KE	26,0	0,1	GEÇMEDİ

3.2.3.2. Konik Kalorimetre

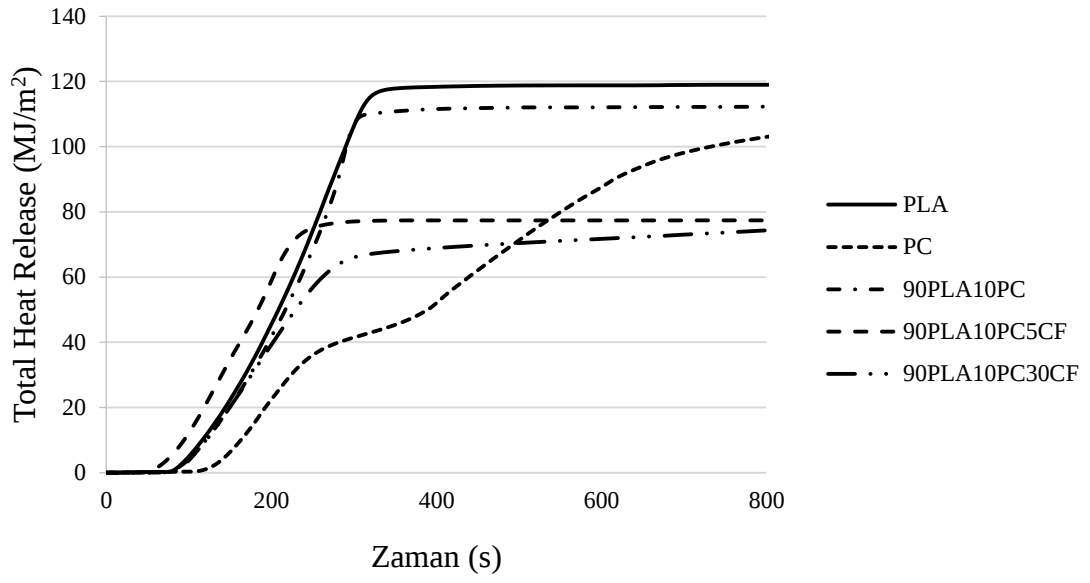
Isı salınım hızı (heat release rate) (HRR), maksimum ısı salınım hızı (peak heat release rate) (pHRR), yanma süresi (time to ignition) (TTI) ve toplam ısı salınımı (total heat release) (THR), kütle kayıp hızı gibi yanma özellikleri malzemenin yanma davranışına karar vermede oldukça önemli parametrelerdir. Bu parametreler konik kalorimetre cihazı yardımıyla ölçülmüş, elde edilen bulgular Tablo 3.5’de özetlenmiştir. Elde edilen eğriler Şekil 3.11 ile 3.14 arasında gösterilmiştir. Tablo 3.5 ve Şekil 3.11 birlikte değerlendirildiğinde, saf PLA’nın saf PC’den daha yanıcı olduğu ortaya çıkmaktadır. PC ve PLA’nın pHRR değerleri incelendiğinde sırası ile 371 kW/m² ve 679 kW/m² olarak belirlenmiştir. PLA ve PC ile karışım oluşturmak için, saf PLA ile kıyaslandığında, 90PLA10PC karışımının pHRR değerini arttırmıştır. Buna karşın artan karbon elyaf takviyesinin kompozitlerde pHRR değerini düşürdüğü gözlemlenmiştir. HRR grafikleri (Şekil 3.11 ve 3.13) incelendiğinde 90PLA10PC ve 50PLA50PC karışımları ve kompozitlerinin saf PLA’ya benzer bir davranış gösterdiği ortaya çıkmaktadır. Toplam ısı salınımı değerleri incelendiğinde %15 ve %30 KE yüklemelerinin bu değeri çok fazla etkilediği ve ısı salınım değerini %40 oranında azalttığı gözlenmiştir. Kütle kaybı hızına bakacak olursak 90/10 bileşimi, 50/50 bileşimine göre 2 kat daha fazla kütle kaybı vermiştir. %5 ve %30 karbon elyaf ilavesinin yanmaya başlama zamanı olarak tanımlanan TTI (time to ignition) değerlerinde sırasıyla %50 ve %18 düşmeye sebep olduğu da göze çarpmaktadır. Bu sonuçla karbon elyafın kompozitlerin yanma direnci özelliğine katkıda bulunduğunu söyleyebiliriz.

Tablo 3.5. Konik kalorimetre sonuçları

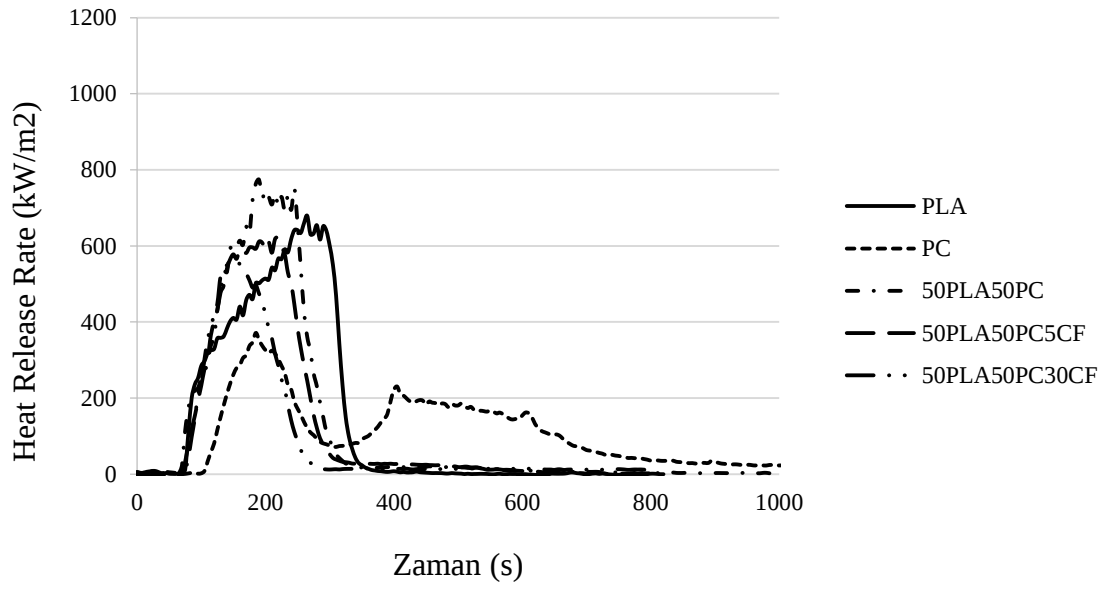
Örnek	PHRR (kW/m ²)	Time to PHRR (s)	Time to Ignition (s)	THR (MJ/ m ²)	Mass Loss Rate (g/s.m ²)	Time of MLR (s)
PLA	679	265	74	119	41	280
PC	371	185	105	112	54	250
90PLA10PC	1100	290	79	114	49	280
90PLA10PC5K	581	200	37	77	35	185
90PLA10PC30K	391	170	61	74	28	140
50PLA50PC	774	190	70	120	45	230
50PLA50PC5K	621	220	62	99	39	190
50PLA50PC30K	561	155	68	72	35	155



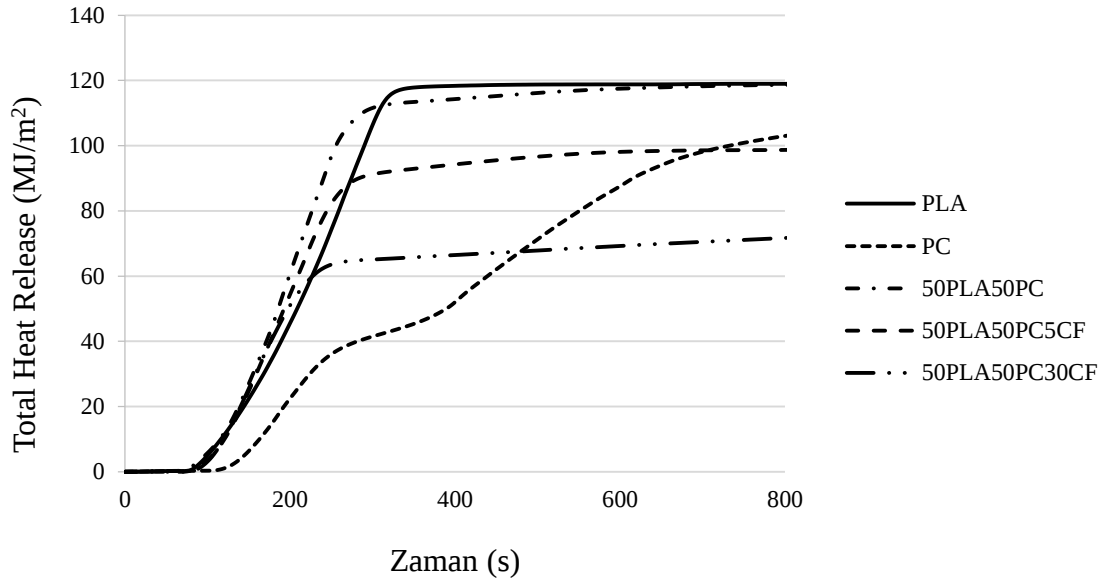
Şekil 3.11. 90PLA10PC karışımı ve kompozitlerinin HRR sonuçları



Şekil 3.12. 90PLA10PC karışımı ve kompozitlerinin THR sonuçları



Şekil 3.13. 50PLA50PC karışımı ve kompozitlerinin HRR sonuçları



Şekil 3.14. 50PLA50PC karışımı ve kompozitlerinin THR sonuçları

THR değerleri göz önünde bulundurulduğunda, HRR değerlerine benzer bir eğilim olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Buna ek olarak, kompozitlerin kütle kayıp hızlarının ve THR değerlerinin matrisi oluşturan karışımlardan düşük olmasıyla karbon elyafın kullanımının matrisin bozunmasını azalttığı sonucunu ortaya koymaktadır.

Bu sonuçtan hareketle KE ilavesinin malzemelerin bozunma hızını ve miktarını azalttığını söylemek mümkündür. Şekil 3.15`de HRR testi sırasında yanan numune fotoğrafı verilmiştir.

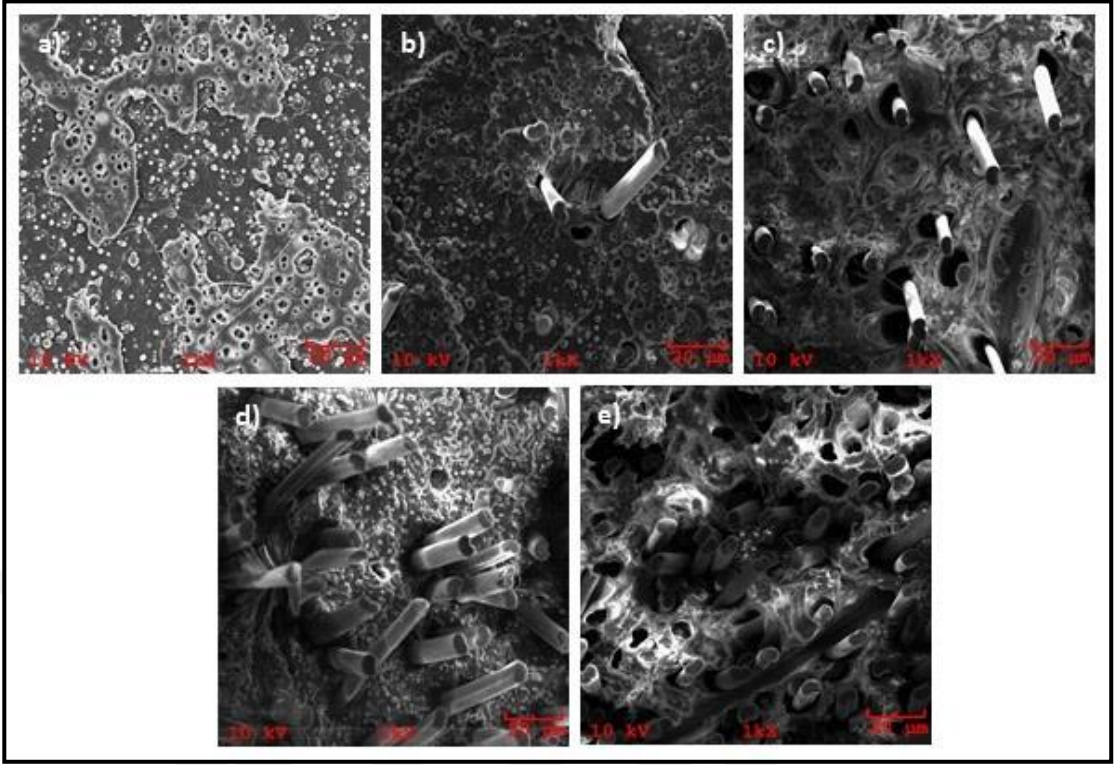


Şekil 3.15. Konik kalorimetre testi sırasında yanan numune fotoğrafı

3.2.4. Morfolojik karakterizasyon

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

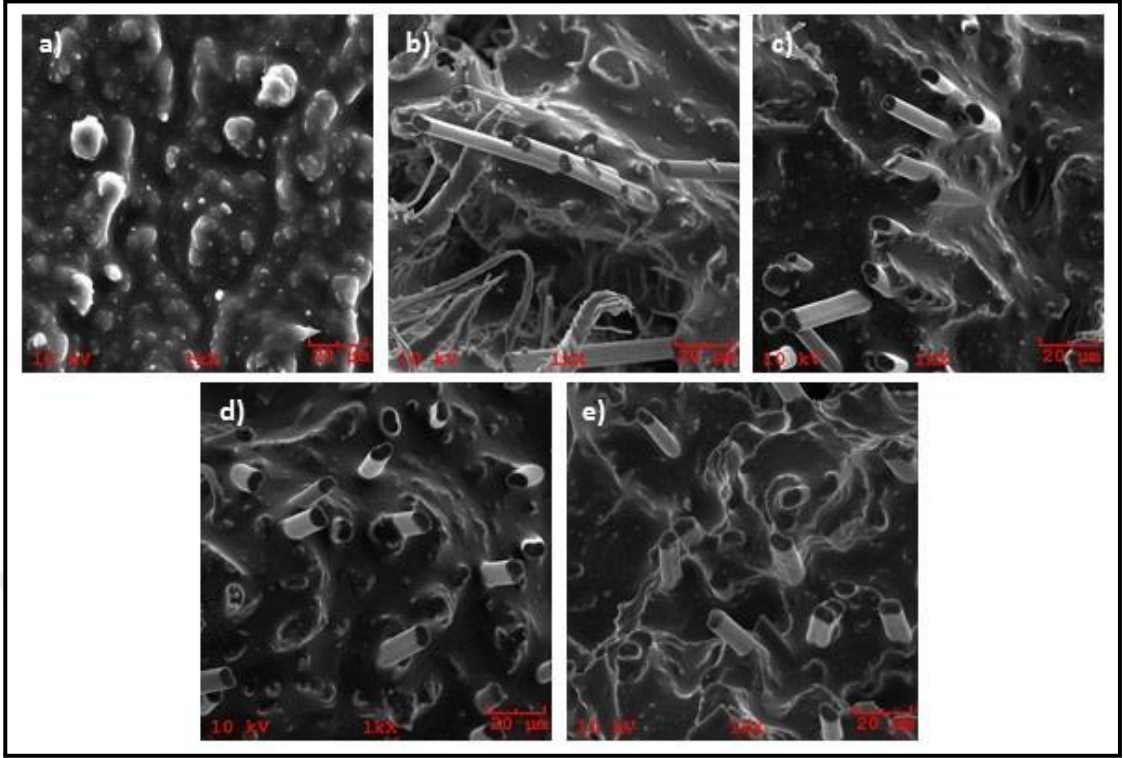
90PLA10PC ve 50PLA50PC karışımlarının ve kompozitlerin SEM görüntüleri Şekil 3.16 ve Şekil 3.17`de verilmiştir. PLA/PC karışımlarının kopma yüzeylerinin SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere karışımların kopma davranışı PLA ve PC`den farklıdır. 90PLA10PC karışımının SEM görüntüleri incelendiğinde, PC`nin etki alanlarının PLA matrisi içinde düzensiz damlalar halinde olduğu açıkça görülmektedir (Şekil 3.16a). Ayrıca, morfolojide boşluklar ve faz ayrımları olduğu da görülmektedir.



Şekil 3.16. 90PLA10PC karışımı ve kompozitlerinin SEM görüntüleri, a) 90PLA10PC, b) 90PLA10PC5KE, c) 90PLA10PC10KE, d) 90PLA10PC15KE, e) 90PLA10PC30KE

Buna karşılık, PLA ve PC'nin 50/50 oranlarında karıştırıldığı karışımda boşluklar ve sınırlar görülmemekte ve kopma yüzeyinde iki polimerinde etkileşimlerinin oldukça iyi olduğu da görülmektedir. Bu sonuçtan hareketle PC polimerinin PLA ile oldukça iyi kaplandığı ve 90PLA10PC'den daha uyumlu bir davranış sergilediği söylenebilir.

KE ilavesinin mekanik dayanımları arttırmada etkili olduğu ve bu artışın 90PLA10PC matrisiyle kıyaslandığında 50PLA50PC bazlı matriste daha fazla olduğu da çekme sonuçlarıyla kanıtlanmıştı. SEM görüntüleri incelendiğinde karbon elyafın 90PLA10PC matrisli kompozitlerde daha zayıf bir yapışma gösterdiği görülmektedir. Bununla birlikte, 50PLA50PC matrisli kompozitlerde elyaf ve matris arasında daha iyi yapışma olduğundan ayrılma yüzeyleri görülmemektedir. Ek olarak, Şekil 3.17'de karbon elyafların yüzeyinin 50PLA50PC matrisli kompozitlerde matrisle daha iyi kaplandığı ve elyafın matrise daha iyi gömüldüğü gözlenmektedir. Bu durum 50PLA50PC matrisinin karbon elyafa daha iyi yapışma gösterdiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 3.17. 50PLA50PC karışımı ve kompozitlerinin SEM görüntüleri, a) 50PLA50PC, b) 50PLA50PC5KE, c) 50PLA50PC10KE, d) 50PLA50PC15KE, e) 50PLA50PC30KE

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, PLA/PC karışımlarının ve KE ile desteklenmiş kompozitlerinin özellikleri incelenmiştir. Matris seçimi için farklı oranlarda PLA/PC karışımlarının DSC ve çekme sonuçları değerlendirilmiştir. Hazırlanan PLA/PC karışımları arasında, ana kriter olarak çekme sonuçları göz önünde bulundurulmuş, sırasıyla en yüksek kopma dayanımı ve en yüksek kopma uzama sonucu elde edilen 90PLA10PC ve 50PLA50PC matrisleri seçilmiştir. 90PLA10PC ve 50PLA50PC karışımının kopma dayanımları KE ilavesi ile geliştirilmiştir. En yüksek kopma dayanımı %30 KE içeren 50PLA50PC kompozitinde 114,6 MPa olarak ölçülmüştür. 50PLA50PC karışımı %176,46 kopma uzama değeri gösterirken, 90PLA10PC karışımı sadece %5,4 kopma uzama değeri vermiştir. Genel olarak, KE ilavesiyle kompozitlerinde kopma uzamalarında azalma gözlemlenmiştir. KE ile desteklenmiş PLA/PC kompozitlerinde KE ilavesi ile depolama modüllerinde artış meydana gelmiştir. Karışımlar ve kompozitler benzer tanδ eğrileri vermiştir.

TGA sonuçları analiz edildiğinde 50PLA50PC ve 90PLA10PC bazlı kompozitlerde benzer başlangıç bozunma sıcaklığı değerleri gözlemlenmiştir. Saf PLA ve PC'nin T_g değerleri sırasıyla 60 °C ve 150 °C olarak elde edilmiştir. KE ilavesi, PLA'nın T_g değerlerine bir değişime neden olmamıştır. LOI sonuçları kıyaslandığında PC ilavesinin LOI değerlerini bir miktar arttırdığı görülmüştür. 50PLA50PC matrisli kompozitlerin LOI sonuçlarının 90PLA10PC matrisli kompozitlerden daha yüksek değerde olduğu sonucu elde edilmiştir.

PLA ve PC'nin karıştırılması, saf PLA ile kıyaslandığında 90PLA10PC matrisinde pHRR değerini %62 arttırmıştır. KE elyaf ilavesi tüm kompozitlerin pHRR ve THR değerlerinde belirgin bir düşüşe neden olmuştur. Yanma özellikleri incelendiğinde, karbon elyafın 50PLA50PC matrisli kompozitlerde yanma geciktirici özelliği ortaya konmuştur. SEM görüntüleri incelendiğinde 50PLA50PC matrisinin 90PLA10PC matrisine kıyasla daha uyumlu olduğu görülmüştür. İlave olarak, KE yüzeyinin 50PLA50PC matrisiyle daha iyi kaplandığı ve matrise daha iyi gömüldüğü görülmüştür. Artan KE miktarı ile dayanım değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra KE ilavesi ile LOI değerlerinde düşüş meydana gelmiştir.

Bu çalışma ile PLA/PC karışımının dayanımı oldukça fazla arttırılırken aynı zamanda yanma özellikleri de incelenmiş ve kompozitlerin kısmen yanıcı olduğu görülmüştür. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda farklı alev geciktirici katkı malzemesi ile KE takviyeli PLA/PC karışımlarının yanma özellikleri incelenebilir. PLA/PC karışımının alev dayanımının arttırılması üzerine çalışmalar yapılabilir.



KAYNAKLAR

Akkurt S., *Plastik Malzeme Bilimi Teknolojisi ve Kalıp Tasarımı*, Birsen Yayınevi, İstanbul, 2007.

Al-Lafi W. F., Performance Of Polycarbonate Nanocomposites At High Strain Rates, Doctoral Thesis, Loughborough University, Loughborough, 2012.

Al-Mulla E. A., İbrahim N. A., Poly(Lactic Acid) as a Biopolymer Based Nanocomposite, *Products and Applications of Biopolymers*, 2012, 27-40.

Anderson K. S., Hillmyer M. A., The influence of block copolymer microstructure on the toughness of compatibilized polylactide/polyethylene blends, *Polymer*, 2004, **45**(26) 8809-8823.

Anwer M. S., Naguib H. E., Study on the morphological, dynamic mechanical and thermal properties of PLA carbon nanofiber composites, *Composites Part B: Eng*, 2016, **91**, 631-639.

Baird D. G. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 3rd. ed., Elsevier Science Ltd., Amsterdam, 2001.

Basko M., Kubisa P., Mechanism of Propagation in the Cationic Polymerization of L,L-Lactide, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2008, **46**, 7919-7923.

Biresaw G., Carriere C. J., Interfacial tension of poly(lactic acid)/polystyrene blends. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2002, **40**, 2248-2258.

Biron M., *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*, 1st ed., Elsevier Ltd., Amsterdam, 2007.

Bodur M. S., Geri Dönüşüm İşleminin Tekstil Atığı Takviyeli Polimer Matrisli Karma Malzemelerin Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010, 291888.

Brunelle D. J., Korn M. R., *Advances in polycarbonate*, 1st ed., American Chemical Society Symposium Series, Washington, 2005.

Bucjey J. D., Edie D. D., *Carbon-Carbon materials and composites*, 1st ed., Noyes Publications, New Jersey, 1993.

Calister W. D., *Materials Science and Engineering*, 7th ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 2007.

Chen Y., Zeng G., Jiang P., Li X. G., Huang Y. G. Preparation and Property Research of PC/PLA Composites Modified By ABS Blending, *Applied Mechanical Materials*, 2011, **66**, 1902-1907.

Cheremisinoff N. P., *Polymer Characterization Laboratory Techniques and Analysis*, 1st ed., Noyes Publications, New Jersey, 1996.

Chung D. D., *Carbon fiber composites*, 1st ed., Butterworth-Heinemann, Washington, 1994.

Cousins D. S., Lowe C., Swan D., Barsotti R., Zhang M., Gleich K., Dorgan J. R., Miscible blends of biobased poly(lactide) with poly(methyl methacrylate): Effects of chopped glass fiber incorporation, *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, **134**(22), 448-468.

Couture A. L. G., Mechanical properties of polylactic acid (PLA) composites reinforced with unidirectional flax and flax-paper layers, *Composite Structures*, 2016, **154**, 286-295.

Demiryürek O., Sentetik Lif Üretiminde Kullanılan Ekstrüderler ve Ekstrüder-Pompa Sisteminin Tasarım Esasları, Yüksek Lisans Tez, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2004, 151764.

Doğan Ş., Biyo-Malzeme Olarak Kullanılabilecek Poli(laktik asit), Poliüretan Polimer Karışımları, Doctoral Thesis, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 360869.

Ebewele R. O., *Polymer Science and Technology*, 1st ed., CRC Press LLC, Florida, 2000.

Eguiburu J. L., Iruin J. J., Fernandez-Berridi M. J., San Roman J., Blends of amorphous and crystalline polylactides with poly(methyl methacrylate) and poly(methyl acrylate): a miscibility study, *Polymer*, 1998, **39**, 6891-6897.

Eker A. A., Plastik Matrisli Kompozitler, İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi, http://www.yildiz.edu.tr/~akdogan/lessons/imalattakompozit/Plastik_Matrisli_Kompozitler.pdf (Ziyaret Tarihi: 10 Mart 2018).

Ferreira R. L., Amette I. C., Dutra T. A., Bürger D., Experimental characterization and micrograph of 3D printed PLA and PLA reinforced with short carbon fibers, *Composites Part B: Eng*, 2017, **124**, 88-100.

Fukushima K., Kimura Y., Stereocomplexed polylactides (Neo-PLA) as highperformance bio-base polymers: their formation, properties and applicationi *Polymer Int.*, 2006, **55**, 626-642.

Gajria A. M., Davé V., Gross R. A., McCarthy S. P., Miscibility and biodegradability of blends of poly(lactic acid) and poly(vinyl acetate), *Polymer*, 1996, **37**, 437-444.

Garlotta A., A literature Review of Poly(lactic acid), *Journal of Polymers and the Environment*, 2001, **9**(2), 63-84.

Grantham S. G., Siviour C. R., Proud W. G., Walley S. M., Field J. E., Speckle measurement of sample deformation in the split Hopkinson pressure bar, *J Phys IV France*, 2003, **110**, 405-410.

Harper C. A., *Modern plastics handbook*, 1st ed., McGraw Hill Comp, New York, 1999.

Hashima K., Nishitsuji S., Inoue T., Structure-properties of super-tough PLA alloy with excellent heat resistance, *Polymer*, 2010, **51**, 3934-3939.

Henton D., Gruber P., Lunt J., Randall J., Polylactic Acid Technology, Editors: Mohanty A.K., Misra, M., Drzal, L. T., Natural Fibers, *Biopolymers, and Biocomposites*, 1st ed., CRC Press, New York, 527-578, 2005.

Hinchcliffe S. A., Hess K. M., Srubar W. V., Experimental and Theoretical Investigation of Prestressed Natural Fiber-Reinforced Polylactic Acid (PLA) Composite Materials, *Composites Part B: Eng.*, 2016, **95**, 346-354.

Huda M. S., Drzal L. T., Mohanty A. K., Misra M., Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (PLA) composites: A comparative study, *Composites Science and Technology*, 2006, **66**, 1813-1824.

Jaskiewicz A., Bledzki A. K., Franciszczak P., Improving the mechanical performance of PLA composites with natural, man-made cellulose and glass fibers – a comparison to PP counterparts, *Polymer*, 2013, **58**, 435-442.

Kanzawa T., Tokumitsu K., Mechanical Properties and Morphological Changes of Poly(lactic acid)/Polycarbonate/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blend Through Reactive Processing, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **121**, 2908-2918.

Karagöz F., Kopolimerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2014, 355644.

Karlı N., Aytaç A., Properties of Alkali Treated Short Flax Fiber Reinforced Poly(Lactic Acid) / Polycarbonate Composites, *Fibers and Polymers*, 2014, **15**(12), 2607-2612.

Kodre K.V., Attarde S.R., Yendhe P.R., Patil R.Y., Barge V.U., Differential Scanning Calorimetry: A Review, *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2014 **3**(3), 11-22.

La Mantia F. P., Botta L., Morreale M., Scaffaro R., Effect of small amounts of poly(lactic acid) on the recycling of poly(ethylene terephthalate) bottles, *Polymer Degradation and Stability*, 2012, **97**, 21-24.

Lee J. B., Lee Y. K., Choi G. D., Na S. W., Park T. S., Kim W. N., Compatibilizing effects for improving mechanical properties of biodegradable poly (lactic acid) and polycarbonate blends, *Polymer Degradation and Stability*, 2011, **96**, 553-560.

Legrand D. G., Bendler J. T., *Handbook of polycarbonate science and technology*, 2nd ed., Marcel Dekker Inc., New York, 2000.

Lewin M., Flame Retardancy of Polymeric Materials, *Chem Oggi - Chem today*, 1997, **15**(6-7), 41.

Li J., Zhang Y. F., The Tensile Properties of Short Carbon Fiber Reinforced ABS and ABS/PA6 Composites, *Journal of Reinforced Plastics And Composites*, 2010, **29**(11), 1727-1733.

Lin L., Deng C., Lin G., Wang Y. H., Mechanical Properties, Heat Resistance and Flame Retardancy of Glass Fiber-Reinforced PLA-PC Alloys Based on Aluminum Hypophosphite, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2017, **53**, 613-625.

Manickam R., Bansal S., Raichurkar P. Scrutiny of Jute Fiber Poly-Lactic Acid (PLA) Resin Reinforced Polymeric Composite , *Technical Textiles*, 2016,**76**(6) 372-375.

Maharana T., Mohanty B., Negi Y., Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability, *Progress in Polymer Science*, 2009, **34**, 99-124.

Mark H. F., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 2004.

Menrad K., *Dynamic Mechanical Analysis A Practical Introduction*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, 1999.

Morgan P., *Carbon fibers and their composites*, 1st ed., Taylor & Francis, Boca Raton, 2005.

Nairn J., Polymer Characterization, <https://www.scribd.com/doc/3239925/Polymer-Characterization>, (Ziyaret tarihi: 10 Mart 2018).

Omay D., Güvenilir Y., Enzimatik Polimerizasyon Yöntemi ile Polilaktik Asit Sentezi ve Biyobozundurulması, *İTÜ Dergisi/D Mühendislik*, 2011,**10**, 81-90.

Othmer K., *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, 5th ed. Wiley & Sons, New York, 2004.

Özkan C., Ön Kaplanmış Karbon Elyaf Takviyeli Polikarbonat Karmalarının Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2013, 335445.

Patman A., High strain rate properties of a near equi-atomic NiTi shape memory alloy, Doctoral Thesis, Loughborough University, Physics Institute, Loughborough, 2009.

Phuong V. T., Coltelli M. B., Cinelli P., Cifelli M., Verstichel S., Lazzeri A., Compatibilization and property enhancement of poly(lactic acid)/polycarbonate blends through triacetin-mediated interchange reactions in the melt, *Polymer*, 2014, **55**(17), 4498-4513.

Rauwendaal C., *Polymer Extrusion*, 4th ed., Hanser Gardner Publications Inc., Cincinnati, 2001.

Reddy N., Nama D., Yang Y., Polylactic acid/polypropylene polyblend fibers for better resistance to degradation, *Polymer Degradation and Stability*, 2008, **93**, 233-241.

Rosato D. V., *Designing with reinforced composites*, 1st ed., Hanser Gardner Publications Inc., Cincinnati, 1997.

Saçak M., *Polimer Kimyası*, 2nd ed., Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.

Scheirs J., Timothy E. L., *Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters*, John Wiley & Sons, New York, 2003.

Shanks R. A., Hodzic A., Ridderhof D., Composites of poly(lactic acid) with flax fibers modified by interstitial polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, **99**, 2305-2313.

Srinivas K., Lakshumu A., Raju Bahubalendruni M. A., A Review on Chemical and Mechanical Properties of Natural Fiber Reinforced Polymer Composites, *International Journal of Performability Engineering*, 2017, **13**, 189-200.

Şahin Y., *Kompozit Malzemelere Giriş*, 1st ed., Gazi Kitabevi, Ankara, 2000.

Tektemur E., Poli(Laktik Asit) Üretimine İşletme Parametrelerinin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2011, 299643.

Tulumoğlu Ş., Atık peyniraltı suyunun biyoteknolojik olarak değerlendirilmesi ve laktik asit üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1992, 21889.

Urfalıoğlu H., Havacılık Endüstrisinde Kullanılan Elyaf Takviyeli Plastik Malzemeler ve Yorulma, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1991, 19304.

URL-1: <http://www.turkchem.net/kompozit-malzemeler-ve-ozellikleri.html> (Ziyaret tarihi: 10 Mart 2018).

URL-2: <http://www.bilgiustam.com/kompozit-malzemelerin-ozellikleri-ve-siniflandirilmasi/> (Ziyaret tarihi: 10 Mart 2018).

URL-3: http://www.yildiz.edu.tr/~akdogan/lessons/imalattakompozit/SMK_son (Ziyaret tarihi: 10 Mart 2018).

URL-4: <http://egematal.ege.edu.tr/files/pdf/dma1.pdf> adresinden alındı (Ziyaret tarihi: 10 Mart 2018).

URL-5: <http://www.taek.gov.tr/malzeme-teknolojisi/595-taramali-elektron-mikroskobu-sem-nasil-calisir.html> (Ziyaret tarihi: 10 Mart 2018).

Üner İ., Koçak E. D., Poli(Laktik Asit)'in Kullanım Alanları ve Nano Lif Üretimindeki Uygulamaları, *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2011, **22**, 79-88.

Vegt A. K., *From Polymers to Plastics*. 4th ed., Delft University Press, Delft, 2002.

Yemişçi F., Plastikleştirilmiş Poli(laktik asit)'in Alev Dayanımının Fosfor Bazlı Katkı Maddeleri ile Geliştirilmesi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2016, 436190.

Yuryev Y., Mohanty A. K., Misra M., Novel Biocomposites from Biobased PC/PLA Blend Matrix System for Durable Applications, *Composites Part B: Eng.*, 2017, **130**, 158-166.



KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

- [1] **Hazer S.**, Çoban M., Aytaç A., Effects of the Nanoclay and Intumescent System on the Properties of the Plasticized Polylactic Acid, *Acta Physica Polonica A*, **132**, 634-637, 2017.
- [2] **Hazer S.**, Çoban M., Aytaç A., A Study On Carbon Fiber Reinforced Poly(Lactic Acid)/Polycarbonate Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.46881
- [3] Çoban M., **Hazer S.**, Aytaç A., Investigation Of The Effects Of Carbonic Agent And Nanoclay On The Properties Of The Polylactic Acid Based Nanocomposites, *Scientia Iranica*, **24**(6), 3074-3080, 2017.
- [4] Çoban M., **Hazer S.**, Aytaç A., Investigation of the Effects of Different Fiber Type Reinforcement on the Properties of PLA/PC Composites, *Materials Focus*, **7**,1-4,2018.
- [5] **Hazer S.**, Çoban M., Aytaç A., The Investigation Of Thermal Properties Of Glass Fiber Reinforced PLA/PC Composites, *3.International Engineering Architecture And Design Congress*, Kocaeli/TURKEY, 04-05 May 2018.
- [6] **Hazer S.**, Bordanacı I., Özdemir M., Aytaç A., The Investigation Of Poly(Ethylene Terephthalate)/Poly(Butylene Terephthalate) Blend With Reduced Graphene Oxide And Different Process Conditions, *3. International Engineering Architecture And Design Congress*, Kocaeli/TURKEY, 04-05 May 2018.
- [7] **Hazer S.**, Çoban M., Aytaç A., Characterization Of The Glass Fiber Reinforced PLA/PC Composites, *1th International Symposium on Light Alloys and Composite Materials*, Karabuk/TURKEY, 22-24 March 2018.
- [8] Özdemir M., **Hazer S.**, Aytaç A., Characterization of Poly(Ethylene Terephthalate)/Poly(Butylene Terephthalate) Based Nanocomposites Reinforced with Reduced Graphene Oxide, *1th International Symposium on Light Alloys and Composite Materials*, Karabuk/TURKEY, 22-24 March 2018.
- [9] **Hazer S.**, Çoban M., Aytaç A., A Study On Thermal, Flame And Mechanical Behaviors Of Carbon Fiber Reinforced Poly(Lactic Acid)/Polycarbonate Composites, *4th International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering*, Antalya/TURKEY, 6-8 October 2017.
- [10] Çoban M., **Hazer S.**, Aytaç A., Effects of Different Types Fiber Reinforcement on the Properties of PLA/PC Composites, *4th International Conference on*

Computational and Experimental Science and Engineering, Antalya/TURKEY, 6-8 October 2017.

- [11] **Hazer S.**, Aytaç A., Investigation Of The Thermal, Mechanical And Flame Retardancy Properties Of Glass Fiber Reinforced PLA/PC Composites, *4th International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering, Antalya/TURKEY, 6-8 October 2017.*
- [12] **Hazer S.**, Çoban M., Aytaç A., Thermal and Thermomechanical Properties of Poly(lactic acid)/Polycarbonate Blends, *Conference on Advances in Science and Arts İstanbul, İstanbul/TURKEY, 29-31 March 2017.*
- [13] Çoban M., **Hazer S.**, Aytaç A., Investigation Of The Effects Of Carbonic Agent And Nanoclay On The Properties Of The Polylactic Acid Based Nanocomposites, *3th International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering, Antalya/TURKEY, 21-23 October 2016.*
- [14] **Hazer S.**, Çoban M., Aytaç A., Effects Of The Nanoclay And Intumescent System On The Properties Of The Plasticized Polylactic Acid, *3th International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering, Antalya/TURKEY, 21-23 October 2016.*
- [15] Aytaç A, **Hazer S.**, Çoban M., PLA/PC Karışımının Mekanik, Isıl ve Alev Dayanımı Özelliklerinin Sentetik Elyaf Takviyesi ile Geliştirilmesi”, TUBITAK 1001, Proje no: 116M101, 2017-2019.

ÖZGEÇMİŞ

Seda Hazer, 1989 yılında Kocaeli’de doğdu. Orta öğrenimini Çınarlı İlk Öğretim Okulunda, Lise öğrenimini ise Seka Çocuk Dostları Lisesi’nde tamamladı. 2008 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Meslek Yüksek Okulu Rafineri ve Petro-Kimya Bölümü’nden 2010 yılında mezun oldu. 2011 yılında girdiği Beykent Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 2013 yılında mezun oldu. 2015 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde başladığı yüksek lisans eğitimine halen devam etmektedir.

