

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

**Tek bileşenli poliamid ve polipropilen kompozitlerin üretilmesi ve
karakterizasyonu**

FBA-12-3896

Normal Araştırma Projesi

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:
Yrd. Doç. Dr. Mehmet Doğan
Mühendislik Fakültesi/Tekstil Bölümü

Nisan 2014

KAYSERİ

ÖZET

Bu proje kapsamında polipropilen (PP) ve poliamid (PA) esaslı tek bileşenli polimer kompozit malzeme üreterek kullanılan matris materyallerinin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. PP esaslı kompozit malzemelerin üretiminde PP'nin kopolimeri (co-PP) ve beta kristalin PP (β -PP) matris materyali olarak kullanılmıştır. PP şeritten dokunmuş kumaş ise takviye materyali olarak kullanılmıştır. PA esaslı kompozitlerde ise PA-6 matris materyali olarak kullanılmıştır. PA 6.6 liften dokunmuş kumaş ise takviye materyali olarak kullanılmıştır. PA esaslı kompozitlere aynı zamanda güç tutuşur özellik kazandırılmasında amaçlanmıştır. Bu amaçla ticari organik fosfinat esaslı iki farklı güç tutuşurluk maddesi kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, PP esaslı matris materyallerinin hem kopma hem de darbe dayanımı iyileştirilmiştir. PP esaslı kompozitlerde maksimum kopma dayanımı kullanılan matris materyalinin erime noktasının 10 °C üzerindeki proses sıcaklıklarında bulunmuştur. PA-6 matris materyalinin mekanik özellikleri iyileştirilmiştir. Maksimum mekanik özellikler 240 °C'de kompozit malzeme üretildiğinde elde edilmiştir. Aynı zamanda matris materyaline güç tutuşurluk maddesi ilave edilmesi ile üretilen kompozitlerin hem mekanik hem de güç tutuşur özellikleri iyileştirilmiştir. Kullanılan güç tutuşurluk maddelerinden OP 1230 hem mekanik hem de güç tutuşur özellikleri iyileştirmesi bakımından en iyi sonucu verdiği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Polipropilen, poliamid, mekanik özellik, kompozit, güç tutuşurluk

ABSTRACT

In the scope of this project, it is aimed that to improve the mechanical properties of matrix material by producing polypropylene (PP) and polyamide (PA) based all polymer composites. PP copolymer (co-PP) and beta crystalline PP (β -PP) are used as matrix material during the production of all PP composites. The woven fabric produced with PP tape is used as reinforcing material. Polyamide 6 (PA-6) is used as matrix material for the production of all PA composites. The woven fabric produced with PA 6.6 fiber is used as reinforcing material. It is also aimed that to produce all PA composites having flame retardant property. Thus, two different commercially available organic phosphinate based flame retardant is used. According to the test results, the tensile and impact properties of PP based matrix materials are improved. The maximum tensile strength is achieved at process temperature of 10 °C above the melting point of relevant matrix material in all PP composites. The mechanical properties of PA-6 matrix is improved. The maximum mechanical properties is achieved at process temperature of 240 °C in the production of all PA composites. The mechanical and flame retardant properties of all PA composites are improved with the addition of flame retardant additives. The flame retardant called OP 1230 show best results in terms of improving both mechanical and flame retardant properties.

Keywords: Polypropylene, polyamide, mechanical properties, composite, flame retardancy

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
TABLO LİSTESİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1 Konvansiyonel polimer esaslı kompozitler.....	2
2.2 Tek bileşenli polimer kompozit malzemeler (TBPk).....	4
2.3 TBPk'lerin avantaj ve dezavantajlı yönleri.....	5
2.4 TBPk'lerin üretim yöntemleri.....	6
2.4.1 Daldırma Tekniği.....	6
2.4.2 Sıcak Sıkıştırma (Sıcak Kompaksiyon).....	6
2.4.3 Bikomponent teknolojisi.....	7
2.4.4 Film istifleme yöntemi.....	8
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	12
3.1 Materyaller.....	12
3.2 PP esaslı filmlerin ve kompozitlerin üretimi.....	13
3.3 PA-6 esaslı filmlerin ve kompozitlerin üretimi.....	14
3.4 PP esaslı kompozitlerin karakterizasyonu	15
3.5 Poliamid esaslı kompozitlerin karakterizasyonu.....	16
4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	16
4.1 PP esaslı kompozitler.....	16
4.1.1 Kompozit morfolojisi.....	16
4.1.2 Çekme Testi.....	18
4.1.3 Düşen ağırlık tipi darbe testi (IFWI test).....	19
4.1.4 Dinamik mekanik analiz.....	21
4.2 PA esaslı kompozitler.....	22

4.2.1 Kompozit morfolojisi.....	22
4.2.2 Çekme Testi.....	25
4.2.3 Kompozitlerin güç tutuşur özellikleri.....	27
5. SONUÇLAR.....	28
6. KAYNAKLAR.....	29
7. PROJE KAPSAMINDA YAPILAN ULUSLARARASI MAKALE.....	37

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1 Sıcak sıkıştırma yönteminin şematik gösterimi [5].....	7
Şekil 2 Bikomponent teknolojinin şematik gösterimi [5].....	7
Şekil 3 Film istifleme yönteminin şematik görünümü [5].....	8
Şekil 4 Lif yüzeyinde transkristalin yapının görünümü.....	10
Şekil 5 PA-6 matris ve PA 6.6 lifin DSC grafikleri.....	15
Şekil 6 Kompozitlerin enine kesit görüntüleri	17
Şekil 7 Kompozitlerin gerilim uzama grafiği	19
Şekil 8 β -PP esaslı kompozitlerin IFWI test sonrası görüntüleri.....	20
Şekil 9 Co-PP esaslı kompozitlerin IFWI test sonrası görüntüleri.....	20
Şekil 10 Tüm kompozitlerin kuvvet zaman grafikleri.....	21
Şekil 11 Kompozitlerin elastik modül sıcaklık grafikleri.....	21
Şekil 12 Farklı sıcaklıklarda işlem gören PA kompozitlerin 400 büyütmede enine kesit görüntüleri.....	23
Şekil 13 240 °C’de işlem görmüş ağırlıkça %10 oranında güç tutuşurluk maddesi içeren kompozitlerin enine kesit görüntüleri.....	24
Şekil 14 Saf PA-6 ve farklı sıcaklıklarda işlem gören PA-6 kompozitlerin gerilim uzama grafikleri.....	25
Şekil 15 Güç tutuşur kompozitlerin gerilim kopma grafikleri.....	26

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 1. Kompozit üretiminde yaygın bir şekilde kullanılan polimerler ve özellikleri [3].....	3
Tablo 2 Polimer esaslı kompozit malzeme üretiminde yaygın olarak kullanılan elyaflar ve özellikleri [2].....	4
Tablo 3 PP filmlerin ve PP şeritin özellikleri	13
Tablo 4 PP esaslı kompozitlerin bileşimi.....	14
Tablo 5 Kompozitlerin çekme test verileri.....	19
Tablo 6 PA-6 esaslı kompozitlerin çekme test sonuçları	26
Tablo 7 Kompozitlerin içeriği, LOI değerleri ve UL-94 dereceleri.....	27

1. GİRİŞ

Polimerler uzun zincir yapısına sahip moleküller olup yüksek mekanik özellikleri, düşük yoğunlukları ve kolay işlenebilirlikleri gibi özellikleri sayesinde günlük hayatta kullandığımız metal, seramik ve odundan yapılmış birçok ürünün yerini almıştır. Polimerlerden kullanım alanına bağlı olarak farklı özellikler beklenmektedir. Polimerler, bu beklenen özellikleri karşılayabilmesi için içerisine çeşitli dolgu malzemeleri ilave edilerek kullanılmaktadır. İçerisinde çeşitli dolgu malzemesi içeren kullanıma hazır haldeki polimerler plastik olarak adlandırılmaktadır [1]. Plastik malzemeden beklenen özellikler zamanla değişmiş ve günümüzde çevre kirliliğine olan bilincin artmasıyla geri kazanılabilir ve/veya doğada yok olan plastik malzemelerin kullanılması yönünde bir eğilim söz konusudur [2].

Kompozit, iki veya daha fazla malzemenin bir arada kullanılmasıyla oluşturulan ve meydana geldiği malzemelerden farklı özelliklere sahip yeni malzemeleri belirtmek için kullanılan terimdir. Kompozit malzeme matris ve takviye materyali olmak üzere iki ana faz ve bunların etkileşim halinde olduğu arafaz kısımlarından oluşmaktadır. Polimer esaslı kompozit malzeme; matris materyali polimerden oluşan, takviye materyali olarak elyaf ve elyaftan üretilmiş tekstil yüzeylerinin kullanıldığı kompozitlerdir [2, 3]. Polimerlerin sertlik ve dayanıklılık özelliklerinin iyileştirilmesi için 1960'lı yılların başlarında polimer esaslı kompozit malzemeler sanayi ölçeğinde yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmış olup, günümüzde yıllık 7 milyon ton polimerik kompozit malzeme tüketilmektedir. 2030 yılında bu miktarın 10 milyon ton civarına ulaşması beklenmektedir [3, 4]. Birçok farklı alanda kullanılan bu malzemeler özellikle ulaşım araçlarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak dünya' daki petrol kaynaklarının azalması ve her yıl hurdaya çıkan araç sayısının artması otomobil firmalarını araç ağırlığını düşürmeye ve araç içerisinde geri kazanılabilir malzemeleri kullanmaya yöneltmiştir. Bu amaçla konvansiyonel polimer kompozitlerin yerine geçebilecek geri dönüştürülmesi kolay, daha hafif, mekanik özellikleri beklentileri karşılayabilecek kompozit malzemelerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmaktadır. Bu çalışmalar sonucunda konvansiyonel polimer kompozitlere göre geri dönüşümü daha kolay, daha hafif ve mekanik özellikleri kabul edilebilir seviyede olan tek bileşenli polimer kompozit (TBPK) fikri ortaya çıkmıştır.

İdeal TBPK; hem matris hem de takviye materyali aynı cins polimerden üretilmiş kompozitlere denilmektedir. Polipropilen (PP)'nin matris materyali olarak kullanıldığı ve aynı zamanda PP' den imal edilmiş kumaşın takviye materyali olarak kullanıldığı kompozit malzeme ideal TBPK' ye güzel bir örnektir. Ancak matris ve takviye materyali aynı polimer sınıfından olup farklı polimerlerle üretilmiş kompozitlerde TBPK sınıfında yer almaktadır. Poliamid -6 (PA-6) matris materyali, Poliamid 6.6 (PA 6.6) lif veya kumaş takviye materyali olarak kullanıldığında oluşan kompozitte TBPK sınıfında yer almaktadır [5-7].

Erciyes Üniversitesi BAP birimi tarafından FBA-12-3986 no'lu proje kapsamında desteklenen bu projede preste kalıplama yöntemiyle polipropilen (PP) ve poliamid esaslı tek bileşenli kompozit malzemelerin üretilmesi ve karakterizasyonun yapılması amaçlanmaktadır. Böylece matris materyaline göre çok daha yüksek mekanik özellik gösteren, hafif ve geri dönüşümü kolaylıkla yapılabilecek kompozit malzemelerin üretilmesi sağlanacaktır. Bu üretilecek malzemelerden polipropilen esaslı olanlar özellikle otomotiv sektöründe yaygın kullanım alanı bulması düşünülmektedir. Poliamid esaslı olan malzeme ise yine otomotiv ve yüksek mühendislik uygulamalarında kullanım alanı bulması hedeflenmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Konvansiyonel polimer esaslı kompozitler

Polimer esaslı kompozit malzemelerin; üretilmesinde matris materyali olarak kullanılan polimerler termoset ve termoplastik olmak üzere iki kategoride sınıflandırılmaktadır. Kullanılan matris materyalinin termoset veya termoplastik olması kompozit malzemenin üretim yöntemini ve son ürün özelliklerini direkt olarak etkilemektedir [2, 3]. Polimer esaslı kompozit malzeme üretiminde yaygın bir şekilde kullanılan polimerler ve genel özellikleri Tablo 1' de verilmiştir [3]. Termoset polimerlerde kürleşme sonrası zincirler arası kovalent bağlar oluştuğu için bu malzemelerin daha sonra herhangi bir etkiyle (ısı, uygun çözücü) tekrardan şekillendirilmesi mümkün olmamaktadır. Bu yüzden termoset polimerlerden imal edilmiş polimer kompozitlerin geri kazanılması mümkün olmamaktadır.

Tablo 1. Kompozit üretiminde yaygın bir şekilde kullanılan polimerler ve özellikleri [3]

Polimer	Yoğunluk (g/cm ³)	Kopma Dayanımı (MPa)	Elastisite Modülü (GPa)
Epoksi	1,2-1,4	50-110	2,5-5.0
Fenolik	1,2-1,4	35-60	2,7-4,1
Poliester	1,1-1,4	35-95	1,6-4,1
Nylon	1,1	55-90	1,3-3,5
PEEK	1,3-1,35	100	3,5-4,4
PPS	1,3-1,4	80	3,4
Poliester	1,3-1,4	55-60	2,1-2,8
Polikarbonat	1,2	55-70	2,1-3,5
Polietilen	0,9-1,0	20-35	0,7-1,4

Polimer esaslı kompozit malzeme üretiminde yaygın olarak kullanılan elyaflar ve özellikleri Tablo 2’ de verilmiştir [2]. Takviye malzemesi olarak bu elyaflar kırılmış halde veya tekstil yüzeyi (dokuma, örme ve dokusuz yüzeyler) olarak kullanım alanı bulmaktadır. Kırılmış elyafların termoplastik polimerlerde takviye materyali olarak kullanıldığında geri kazanımı tekstil yüzeyi formunda kullanımına göre daha kolay olmaktadır. Karbon elyaf takviyeli kompozitler cam elyaf takviyeli kompozitlere göre mukavemet ve hafiflik bakımından karbon elyaf düşük yoğunluk ve yüksek mekanik özelliklere sahip olduğu için daha avantajlı olmaktadır. Ancak üretilen kompozitlerin maliyeti yüksek ve geri dönüşümleri daha zor olmaktadır. Cam elyaf takviyeli kompozitler fiyat performans ilişkisi bakımından iyi performans sergilediklerinden karbon elyaf takviyeli kompozitlere göre daha yaygın kullanılmaktadır. Cam elyafın yoğunluğunun yüksek olması nedeniyle üretilen kompozit malzemeler ağır olmakta ve geri dönüşümleri problemlili ve maliyetli olmaktadır [3]. Doğal liflerin yoğunluğu düşük olduğu için daha hafif ve mekanik özellikleri bakımından cam elyaf takviyeli kompozit malzemelere yakın kompozit malzemeler üretmek mümkün olmaktadır. Doğal elyaf takviyeli kompozitlerin en büyük dezavantajı ise geri dönüşümleri sırasında ikinci bir ısıtma işlemine maruz kaldıklarında takviye materyali olarak kullanılan doğal lifin bozunmasıdır [2, 8].

Polimer esaslı kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini etkileyen faktörler; kullanılan matris ve takviye materyalinin cinsi, takviye materyalinin matris içerisindeki dağılımı ve matris malzemesi ile yapışma derecesidir. Takviye materyalinin matris materyali içerisinde dağılımı iyi ve yapışma isteği ne kadar fazla ise üretilen kompozit malzemenin mekanik özellikleri o kadar iyi olmaktadır. Takviye materyalinin dağılımı ve matris materyaline yapışma isteği matris materyali ile takviye materyalinin uyumluluğu ile alakalıdır. Polimer esaslı kompozit malzemelerin hemen hemen hepsinde görülen ortak problem ise takviye malzemesi ile matris materyali arasındaki uyumsuzluktur. Bu uyumsuzluk takviye materyalinin yüzeyinin fiziksel ve/veya kimyasal modifikasyonlarla matris materyali ile uyumlu hale getirilerek çözülmeye çalışılmaktadır. Bu yapılan modifikasyonlar son ürün maliyetini artırmaktadır [8-11].

Tablo 2 Polimer esaslı kompozit malzeme üretiminde yaygın olarak kullanılan elyaf lar ve özellikleri [2].

Elyaf	Yoğunluk (g/cm³)	Kopma Dayanımı (Mpa)	Elastisite Modülü (Gpa)
Karbon	1,78	3400-4800	240-425
E-Cam	2,55	3400	73
Kevlar	1,44	3000	60
Keten	1,5	345-1500	27,6
Jüt	1,3-1,49	393-800	13-26,5
Sisal	1,45	468-700	9,4-22
Rami	1,55	400-938	61,4-128

2.2 Tek bileşenli polimer kompozit malzemeler (TBPk)

İlk TBPk malzeme üretimi Capati ve Porter tarafından 1975 yılında yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) kullanarak üretilmiştir [12]. 1990 yılında Profesör David Bassett ve arkadaşları TBPk üretiminde sıcak kompaksiyon yöntemini geliştirmişlerdir [6]. 1994 yılında sıcak kompaksiyon yöntemi ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde Curv, Pure, Paralite ve Armordon ticari isimli PP esaslı TBPk'ler otomobil alt koruma, dizlik, bavul ve

hoparlör kasası üretiminde kullanılmaktadır. Kaypla ticari isimli ürün ise polietilen (PE) esaslı TBPK olup PP ile benzer yerlerde kullanım alanı bulmaktadır [5,7, 13].

Teorik olarak; termoplastik özellik gösteren ve oriyante olabilen her polimerik malzemeden TBPK üretilmektedir. Geçmişteki çalışmalar yaygın olarak TBPK üretiminde PE, PP, poliamid, poli (etilenteraftalat) (PET), poli (laktik asit) (PLA) ve polimetil metakrilat (PMMA) sınıfında yer alan homo ve kopolimerlerin kullanıldığını göstermektedir [5-7, 13, 14]. Bu sınıfta yer alan polimerlerin ortak özellikleri film ve lif üretilen polimerler olmasıdır. Bu polimerlere ek olarak selüloz, protein, ve nişasta esaslı TBPK üretimi de mümkün olmaktadır [7]. Bu tip kompozitlerin doğada tamamen yok olma avantajı olmasına rağmen genel olarak TBPK'lerin üretim tekniklerine uymaması bakımından bu derleme kapsamı dışında tutulmuşlardır.

2.3 TBPK'lerin avantaj ve dezavantajlı yönleri

TBPK malzemeler matris ve takviye materyali aynı veya aynı sınıfa ait polimerlerden oluştuğu için eritildiklerinde tek bir malzeme gibi davranırlar, bu sayede geri dönüşümleri kolay olmaktadır. Bu tip kompozit malzemelerin üretiminde takviye elemanının yüzeyi kısmen eritilerek, eriyik haldeki matris materyali ile birleşmesi sağlanır. Birbirleriyle benzer yapıda olan bu materyallerin yapışmasında, konvansiyonel polimer kompozitlerde görülen matris ile takviye materyali arasındaki uyumsuzluk problemi yaşanmamaktadır. Takviye materyali olarak yaygın bir şekilde lif oluşturabilen polimerler kullanıldığı için yoğunlukları düşük olmakta bu da konvansiyonel polimer kompozitlere göre hafiflik avantajı sağlamaktadır. Ancak bu tip kompozitlerde karbon lif takviyeli kompozitler kadar sağlam malzeme üretmek mümkün olmamaktadır. Bu kompozitler fiyat, hafiflik ve mekanik performansın birlikte değerlendirildiğinde diğer kompozitlere karşı oldukça avantajlı olduğu göze çarpmaktadır [5-7, 14].

Bu kompozitlerin üretim sırasındaki kontrolü konvansiyonel polimer kompozit malzemelere daha zor olmaktadır. TBPK malzemelerde kullanılan lif, bant veya kumaş formundaki oriyante olmuş termoplastik malzemenin yüksek sıcaklık etkisiyle iç gerilimlerin ortadan kalkarak çekme isteği üretim işlemini zorlaştıran unsurların başında gelmektedir. Bu sorun üretim sırasında uygulanan, üretim yöntemine ve malzemenin cinsine göre değişen basınç

miktarı ile ayarlanmaktadır. Diğer karşılaşılan problem ise aynı cins polimer malzeme içeren kompozitlerde takviye ve matris materyali arasındaki düşük erime noktası farkıdır. Genellikle 5-9 °C arası düşük bir sıcaklık farkı gösterdiklerinden üretimi sırasında uygulanan çalışma sıcaklık aralığı düşük kalmaktadır. Çalışma sıcaklık aralığı aynı polimer sınıfından farklı polimerler kullanarak 20-40 °C' ye kadar genişletilebilmektedir. Böylece çok daha geniş bir çalışma aralığı elde edilebilir [5-7, 14].

2.4 TBPk' lerin üretim yöntemleri

2.4.1 Daldırma Tekniğı

Bu teknikte; lif veya tekstil yüzeyi formundaki takviye materyali aynı polimerin viskoz çözeltisi içerisine daldırılarak çözünmüş formdaki matris materyalinin lif aralarına nüfuz etmesi sağlanır. Matris materyalinin lif aralarına nüfuz etmesi için belirli bir süre banyo içerisinde kalması gerektiğinden üretim hızı yavaş olmaktadır. Genellikle matris materyali olarak aynı polimerin daha düşük molekül ağırlıklı türleri kullanılarak çözünmüş polimerin difüzyon hızının artması böylece üretim hızının artması sağlanmaktadır. Daldırma banyosundan çıkan malzeme kurutularak TBPk elde edilmektedir. Bu yöntemin diğer bir dezavantajı ise çözücünün aynı cins polimerden yapılmış takviye materyalini de çözebiliyor olmasıdır. Üretim sırasında takviye materyalinin yüzeyi kısmen çözünmekte bu da mekanik özelliklerin beklenenden daha düşük çıkmasına neden olmaktadır [14]. Bu yöntemle üretilmiş PE ve PP esaslı TBPk çalışmaları mevcuttur [15-16].

2.4.2 Sıcak Sıkıştırma (Sıcak Kompaksiyon)

Sıcak sıkıştırma yöntemi; lif veya tekstil yüzeyinin uygun sıcaklık ve basınç koşulları altında sıkıştırılması esasına dayanmaktadır. Bu yöntemi diğer yöntemlerden ayıran en önemli özellik tek bir malzeme kullanarak bu malzemenin hem matris hem de takviye materyali görevi görmesi sağlanmaktadır. İdeal TBPk bu yöntem kullanılarak üretilmektedir. Sıcaklık ve basınç etkisiyle kısmen eriyen lif yüzeyi matris materyali görevi görürken erimeyen kısım takviye materyali görevi görmektedir. Bu yöntemin prensibi Şekil 1' de şematik olarak gösterilmiştir [5]. Bu yöntemin en büyük dezavantajı üretim işleminin oldukça hassas olmasıdır. Dar sıcaklık aralığında (5 °C) çalışma ve kullanılacak tekstil materyalinin doğru

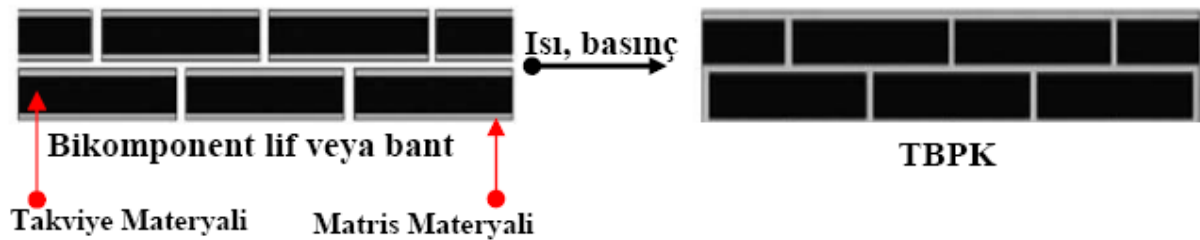
tavlanmış olması önem arz etmektedir. Aşırı ısıtma sonucunda tekstil materyali relaksasyona uğrayıp moleküler oriyantasyonunu tamamen kaybedebilir [5, 6, 14]. Bu yöntemle üretilmiş PP, PE, PA 6.6 ve PET esaslı TBPk çalışmaları mevcuttur [17-22].



Şekil 1 Sıcak sıkıştırma yönteminin şematik gösterimi [5].

2.4.3 Bikomponent teknoloji

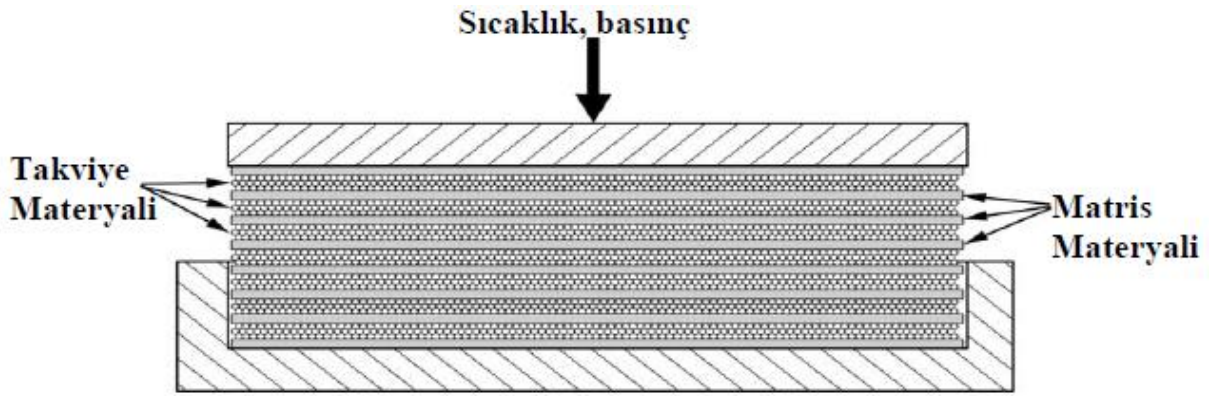
Bikomponent teknolojisinde, TBPk üretimi için aynı polimer sınıfında yer alan erime noktaları farklı polimerlerden üretilmiş bikomponent elyaf, bant veya bunlardan üretilmiş tekstil materyali kullanılmaktadır. Buradaki temel mantık erime noktası düşük matris malzemesini oluşturacak polimerin dış kısımda kalması, erime noktası yüksek takviye malzemesi olarak kullanılacak polimerin ise iç kısımda kalmasıdır. Üretim sırasında ısı ve basınç etkisiyle eriyen dış yüzey matris materyali görevi görmektedir [5, 14]. Bu yöntemin prensibi Şekil 2’ de şematik olarak gösterilmiştir [5]. Bu teknoloji sayesinde TBPk üretimi için çalışma sıcaklık aralığı 20-40 °C’ ye kadar çıkarılabilir. Bu yöntemin diğer bir avantajı ise hacimce % 90 civarında takviye malzemesi içeren kompozit malzeme üretmek mümkün olmaktadır. Koekstrüzyon teknolojisine bağlı olarak bu tip kompozitlerde yapışma daha iyi olmaktadır. Bu yöntemle üretilmiş PP ve PET esaslı TBPk çalışmaları mevcuttur [23-25].



Şekil 2 Bikomponent teknolojinin şematik gösterimi [5].

2.4.4 Film istifleme yöntemi

Film istifleme yönteminde matris materyali film formunda takviye materyali ise lif veya tekstil yüzeyi formundadır. İstenilen son ürün kalınlığına göre en alt ve en üst tabaka matris materyali olacak şekilde matris ve takviye materyali istiflenir. Üretim sırasında uygulanan sıcaklık ve basınç etkisiyle erime noktası daha düşük olan film eriyerek matris görevi görürken, kısmen yumuşayan tekstil materyali ise takviye materyali görevi görmektedir [5, 14]. Bu yöntemin prensibi Şekil 3’ de şematik olarak gösterilmiştir [5]. Bu yöntemin en önemli avantajı kullanılacak takviye ve matris materyalinin cinsine göre çalışma sıcaklık aralığı istenildiği gibi ayarlanabilir.



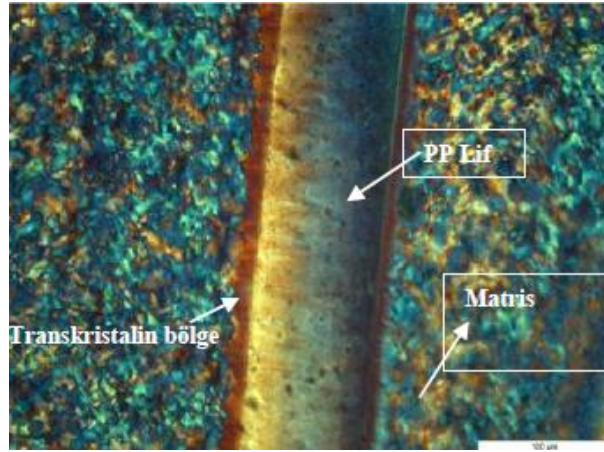
Şekil 3 Film istifleme yönteminin şematik görünümü [5].

Bugüne kadar bu konu ile ilgili birçok çalışma yapılmış olup bu çalışmalar sonucunda poliamid, PE, PP, PET, likit kristal polimerler ve PLA esaslı TBPK üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Film istifleme yöntemi ile en fazla TBPK üretimi PP kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu durum PP’den farklı formlarda üretilebilecek matris ve takviye materyali çeşitliliğinden kaynaklanmaktadır. Takviye materyali olarak alfa kristalin yapısına sahip PP (α -PP)’den üretilmiş lif, bant ve bunlardan üretilmiş dokuma ve dokusuz yüzey yapıları kullanılmıştır. Matris materyali olarak ise PP’nin rasgele kopolimerinden (r-PP), bu kopolimerin beta kristalin formundan (β -r-PP) ve beta kristalin PP’ den (β -PP) üretilmiş filmler kullanılmıştır. Bu konu ile ilgili yapılmış tüm çalışmalar bu materyallerden imal edilmiş farklı matris ve

takviye elemanlarının kombinasyonlarından oluşmaktadır [5-7, 14]. α -PP, β -r-PP ve β -PP' nin erime noktası α -PP' ye göre 20-40 °C arası daha düşük olması üretimi sırasında daha geniş çalışma sıcaklık aralığının kullanılmasına imkan vermektedir [26, 27]. Bu yapılan çalışmalar genel olarak üretilen TBPK'lerin son ürün özelliklerinin kullanılan matris ve takviye materyalinin cinsine, formuna, miktarına ve bunların yapışma derecesine bağlı olduğunu ortaya koymaktadır [5-7, 14]. Yapılan çalışmalarda β -r-PP ve β -PP matris materyali olarak kullanıldığında r-PP' ye göre daha iyi mekanik özellikler elde edilmiştir [26- 28]. Housyar ve arkadaşları farklı dokuma yapısına sahip PP kumaşların (bezayağı, panama, dimi, satin) son ürün özelliklerini etkileyip etkilemediğinin anlaşılması üzerine bir çalışma gerçekleştirmiştir. Bu yapılan çalışmada kullanılan takviye materyalinin dokuma yapısının son ürün özelliklerini etkilediği görülmüştür. Bu çalışmada satin dokuma yapısının en iyi mekanik özellikleri verdiği belirtilmiştir [29]. Housyar ve arkadaşları yapmış oldukları diğer çalışmalarda ise lif çapının son ürün özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmalarda son ürün özelliklerinin kullanılan lifin çapına bağlı olarak değiştiğini ortaya koymuşlardır [30, 31]. Yapılan çalışmalarda işlem sırasında uygulanan basıncın, sıcaklığın ve soğutma hızının matris ile takviye materyali arasındaki yapışma derecesini ve takviye materyali yüzeyinde oluşan transkristalin yapıyı etkilediğini ortaya koymuştur [5-7, 14]. Housyar ve Shanks yapmış oldukları çalışmada basıncın, sıcaklığın, işlem süresinin ve soğutma hızının PP esaslı TBPK'lerin ürün özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Bu çalışma diğer bu konu ile yapılan çalışmalar incelendiğinde üretim koşullarının son ürün özelliklerine olan etkisini inceleyen en kapsamlı çalışmadır. Üretim sırasında uygulanan basıncın artmasının eriyik haldeki matris materyalinin lif formundaki takviye materyalinin aralarına girmesini yani takviye materyalinin ıslanmasını artırdığını ortaya koymuşlardır. İşlem süresinin artmasının belli bir süreye kadar son ürün özelliklerini artırdığı ancak belli bir süreden sonra takviye materyalinin relaksasyona uğrayarak moleküler oriyantasyonunu kaybetmesine neden olduğunu ortaya koymuştur. Hızlı soğutmanın üretilen kompozitlerin mekanik özelliklerini bozduğunu ortaya koymuşlardır [32]. Üretim sıcaklığının son ürün özelliklerine etkisini inceleyen çalışma sayısı daha fazladır. Bu çalışmaların hepsinden çıkarılacak ortak sonuç, matris materyalinin erime noktasının ne kadar üzerinde çalışılırsa yani takviye materyalinin erime noktasına ne kadar yaklaşılsa o kadar iyi yapışma ve mekanik özellik elde edilmektedir. Bu durum oldukça anlaşılır olup matris malzemesinin erime noktasının üzerine çıkıldıkça eriyik viskozitesi düşeceğinden uygulanan basınç etkisiyle takviye materyalini ıslatması o kadar iyi olacaktır. Takviye materyalinin erime noktasına yaklaşıldıkça lif yüzeyi

kısmen yumuşamakta böylece matris ile takviye materyalinin yapışması o kadar iyi olmaktadır. Ancak üretim sıcaklığının lifin erime noktasına yaklaşması lifin oriyantasyonun bozulması problemini de beraberinde getirmektedir. Bu yüzden üretim sıcaklığı takviye materyalinin erime noktasına yaklaştıkça kompozit malzemenin üretim süresinin de ayarlanması o kadar hassaslaşmaktadır. Genel olarak, kullanılan matris materyalinin erime noktasının 10 °C üzerinde yapılan işlemin hem matris materyalinin viskozitesini düşürerek takviye elemanının ıslanmasını artırdığı hem de işlem kontrolünün daha kolay sağlandığını göstermektedir [26, 32, 33]. PP esaslı üretilen kompozitlerin son ürün özelliklerini etkileyen diğer bir faktör ise takviye materyali yüzeyinde matris materyalinin lif yüzeyine dik şekilde kristallenmesi oluşan trans-kristalin tabakanın varlığıdır. Lif yüzeyinde transkristalin yapının görünümü Şekil 4’ de gösterilmiştir. Yapılan çalışmalarda transkristalin yapının görülmesinin takviye materyali ile matris materyali arasındaki yapışmanın iyi olduğunun göstergesi olduğu vurgulanmış ve transkristalin tabakanın matris üzerindeki kuvvetin takviye materyaline transferinde etkili olduğunu göstermişlerdir [26, 27, 34]. Üretim koşullarının değişmesiyle mekanik özelliklerin değişmesinin diğer bir nedeni ise transkristalin yapının oluşumunun üretim koşullarına bağlı olarak değişmesidir.



Şekil 4 Lif yüzeyinde transkristalin yapının görünümü

Hine ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada film istifleme yöntemi ile sıcak kompaksiyon yönteminin birlikte uygulanmasının tek başına film istifleme yöntemine göre takviye materyalinin daha iyi ıslanmasından dolayı daha iyi mekanik özelliklere sahip TBPk üretimine olanak verdiğini ortaya koymuşlardır [35].

Son yıllarda, matris materyali olarak kullanılacak polimerlerin içerisine çeşitli dolgu malzemeleri ilave ederek fonksiyonel özellikler kazandırma yönünde çalışmalar yapılmaya başlanmıştır [36-38].

Film istifleme yöntemi ile TBPk üretiminde en çok çalışmanın yapıldığı ikinci polimer sınıfı PE'dir. Bu çalışmaların hepsinde ultra yüksek yoğunluklu polietilen (UYYPE)' den jel eğirme yöntemiyle üretilmiş lifler takviye elemanı olarak kullanılmıştır. Matris malzemesi olarak ise alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), YYPE, PE'nin kopolimerleri, UYYPE'den üretilmiş filmler kullanılmıştır. Üretilen kompozitlerin son ürün özelliklerini PP esaslı TBPk'leri etkileyen faktörler benzer şekilde etkilediğinden detaylı olarak tekrardan anlatılmamıştır [39-42]. Bu çalışmalarda UYYPE'den dokunmuş kumaş yapısının çalışılmamış olması, lif çapının, dokuma konstrüksiyon yapısının çalışılmamış olması bu konuda çalışma yapılabilecek alanlar arasındadır.

Poliester esaslı TBPk üretiminde yapılan çalışmalarda PET esaslı bant ve bezayağı dokuma takviye materyali olarak kullanılırken, biyobozunur poliester, kopolimer ve amorf PET' den üretilmiş filmler matris malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu yapılan çalışmalarda PE ve PP esaslı kompozitlerde görülen genel trendin aksine mekanik özellikler belli bir işlem sıcaklığına kadar artmış ancak daha sonra düşüş gözlemlenmiştir. Bunun sebebi olarak kullanılan matris materyalinin bozunmasını göstermişlerdir [43-46].

Poliamid esaslı TBPk üretiminde film istifleme yöntemi tek başına veya sıcak kompaksiyon yöntemi ile birleştirilerek kullanılmıştır. Poliamid esaslı TBPk üretimi ile ilgili çalışmalar daha sınırlı sayıda kalmış ve PA-6, PA-6.6 esaslı TBPk üretimi gerçekleştirilmiştir. PA-6 esaslı TBPk üretiminde PA-6 iplik ve kevlerden örülmüş yüzey takviye materyali olarak kullanılırken, PA-6' dan üretilmiş film takviye materyali olarak kullanılmıştır. Poliamid 6.6 esaslı TBPk üretiminde PA 6.6'dan üretilmiş film matris materyali, PA 6.6 iplik ise takviye materyali olarak kullanılmıştır [47-49].

Film istifleme yöntemi ile TBPk üretiminde kullanılan diğer polimer sınıfı ise likid kristal polimerlerdir. Bu amaçla aromatik poliester sınıfında yer alan ticari olarak Vectran[®] M ve Vectran[®] HS ticari isimli iki farklı lif kullanılmıştır. Bu liflerden Vectran[®] M'nin erime noktası 276 °C olup Vectran[®] HS'nin erime noktası 330 °C' dir. Düşük erime noktasına sahip

lif üretim sırasında eriyerek matris malzemesini oluştururken, yüksek erime noktasına sahip lif mekanik özelliklerini koruyarak takviye materyali görevi görmüştür [50-51].

Film istifleme yöntemi kullanarak PLA esaslı TBPk üretiminde sadece bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada amorf film matris malzemesi olarak kullanılırken takviye materyali olarak lif, ip ve kumaş formunda yüksek kristaliniteye sahip PLA takviye materyali olarak kullanılmıştır. Üretilen kompozitlerin mekanik özelliklerinin üretim sıcaklığına bağlı olarak değiştiği ve en iyi mekanik özelliklerin 135 °C işlem yapıldığında elde edildiği vurgulanmıştır.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Materyaller

PP esaslı TBPk'ların üretilmesinde takviye materyali olarak erime akış indeksi (MFI, 2.16 kg, 230 °C) 4-6 g/10 dk olan PETKİM (İzmir, Türkiye) firmasının MH 418 kodlu ticari ürününden üretilen PP şeritten dokunmuş bezayağı PP kumaş kullanılmıştır. Kullanılan PP şerit 94 ± 2 MPa kopma mukavemetine ve $\%15 \pm 1$ kopma uzamasına sahiptir. Matris materyali olarak ise PP'nin kopolimeri (co-PP) ve β kristalin PP (β -PP) kullanılmıştır. Co-PP olarak BOREALIS (İstanbul, Türkiye) firmasının BorPure RD 208 CF ticari isimli ürününü kullanılmıştır. β -PP ise laboratuvar ortamında β kristal oluşumunu artıran özel katkı malzemesinin MH 418 kod'lu ticari PP'nin içerisine ilave edilerek üretilmiştir. Literatürde, β kristalin oluşumunu artırmak için farklı maddeler kullanılmaktadır [53, 54]. Bu çalışmada, β kristalin yapısının oluşumunu artırmak için *N,N'*-disikloheksilnaftalin 2,6 dikarboksiamid esaslı NJ-Star NU-100 (RIKA, UK) ticari isimli ürün kullanılmıştır. Nezbedova ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada ağırlıkça % 0,1 oranında *N,N'*-disikloheksilnaftalin 2,6 dikarboksiamid kullanıldığında en yüksek oranda, β kristalin yapısının elde edildiğini ortaya koymuşlardır [55]. Bu sebeple, β -PP üretiminde *N,N'*-disikloheksilnaftalin 2,6 dikarboksiamidin konsantrasyonu ağırlıkça % 0,1 olarak alınmıştır. β -PP, PP ile *N,N'*-disikloheksilnaftalin 2,6 dikarboksiamidin çift vidalı ekstruderde (15 ml microcompounder®, DSM Xplore, Hollanda) 190 °C'de 100 rpm dönüş hızında 3 dakika süreyle karıştırılmasıyla üretilmiştir.

Poliamid esaslı kompozitlerin üretimde, Polyone firmasından temin edilen Bergamid B65 Natur- TP ticari isimli PA-6 esaslı malzeme kullanılmıştır. Bezayağı PA 6.6 esaslı kumaş Teknika Tekniktektstil (İstanbul, Türkiye).firmasından temin edilmiş olup, çalışmada takviye materyali olarak kullanılmıştır. Kullanılan PA 6.6 kumaşın kopma mukavemeti 540 ± 10 MPa ve kopma uzaması ise $\% 38 \pm 2$ ’ dir. Üretilen kompozitlerin güç tutuşurluk özelliklerini iyileştirmek amacı ile iki tip organik fosfor esaslı güç tutuşurluk maddesi kullanılmıştır. Exolit OP 1230 ve Exolit OP 1312 ticari isimli güç tutuşurluk maddeleri Clariant (İstanbul, Türkiye). firmasından temin edilmiştir. Exolit OP 1230 ticari güç tutuşurluk maddesi tamamıyla aliminyumdietilfosfinat (AlPi) esaslı bir maddedir. Exolit OP 1312 ise AlPi, melaminpolifosfat ve çinko borat karışımından oluşmaktadır.

3.2 PP esaslı filmlerin ve kompozitlerin üretimi

PP esaslı filmler laboratuvar tipi ısıtılabilir preste (GULNAR PLASTİK MAKİNALARI, İstanbul, Türkiye) 190°C ’ de üretilmiştir. Üretilen filmlerin ve PP şeritin özellikleri Tablo 3’ de verilmiştir. Tablo 3’e göre, üretilen β -PP filmlerin $\% 21,8$ oranında α -kristalin yapısına sahip olduğu görülmektedir. Menyhard ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada N,N' -disikloheksilnaftalin 2,6 dikarboksiamid’in tamamı ile β -kristalin yapıyı sağlamadığı ve belirli oranlarda α - kristalin yapının da bulunduğunu göstermişlerdir [56]. Bizim çalışmamızda da α -kristalin yapısının bulunması bu sonuçla örtüşmektedir.

Tablo 3 PP filmlerin ve PP şeritin özellikleri

	$T_m(\text{başlangıç})$	$T_m(\text{tepe}) (^{\circ}\text{C})$	Kalınlık (mm)
Co-PP film	122.4	139.2	0.12 ± 0.010
β -PP film	143.5	$148.2 (\beta) - 165.6 (\alpha)$	0.13 ± 0.020
PP şerit	155.8	165.4	0.08 ± 0.005

Film istifleme yöntemi ile kompozit malzemelerin üretiminde 10 film ve 9 takviye materyali paslanmaz çelik kalıp içerisinde istiflenmiştir. Kompozit malzeme içerisindeki takviye materyali oranı ağırlıkça $\% 30$ oranında ayarlanmak istense de, üretilen kompozitlerde üretilen filmlerin ağırlıklarındaki değişimden kaynaklı olarak takviye materyali oranı ağırlıkça $\% 29-31$ arasında değişmektedir. Üretilen kompozitlerin içerikleri Tablo 4 verilmiştir. $2 \pm 0,1$ mm

kalınlığa sahip kompozitler laboratuvar tipi ısıtılabilir preste sabit basınç (4 MPa), süre (120 sn.) ve soğutma zamanı ile (90 sn.) üretilmiştir. Kompozit malzemelerin üretiminde değişken parametre olarak üretim sıcaklığı kullanılmıştır. β -PP kristalin PP matris materyali olarak kullanıldığında, üretim sıcaklığı 150 °C (β -PP filmin erime noktasının hemen üzeri) ve 160 °C (β -PP filmin erime noktasının 10 °C yukarısı) olarak ayarlanmıştır. co-PP matris materyali olarak kullanıldığında kompozit malzemeler üç farklı sıcaklıkta (140, 150 ve 160 °C) üretilmiştir.

Tablo 4 PP esaslı kompozitlerin bileşimi

Numune	PP kumaş miktarı (%)
Co-PP	0.0
Co-PP	29.7
Co-PP 150	29.2
Co-PP 160	29.5
β -PP	0.0
β -PP 150	30.2
β -PP 160	30.8

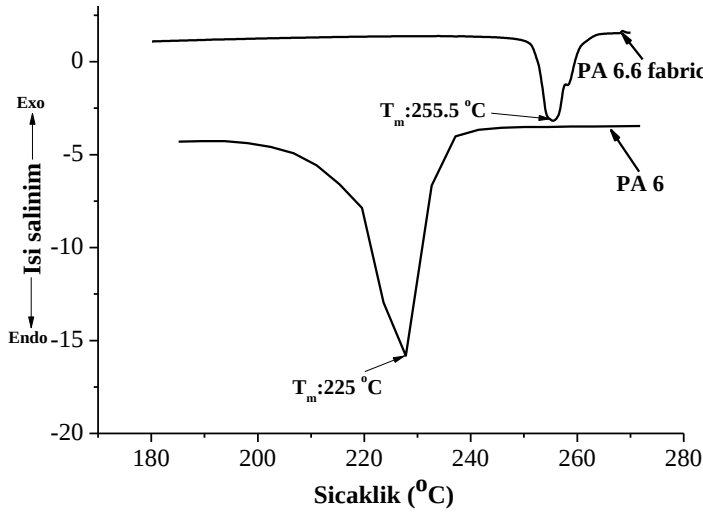
* Rakamlar proses sıcaklığını göstermektedir.

3.3 PA-6 esaslı filmlerin ve kompozitlerin üretimi

PA-6 ve güç tutuşurluk maddeleri karıştırılmadan önce 80 °C’ de 18 saat süreyle kurutulmuştur. Karıştırma işlemi çift vidalı ekstruderde (15 ml microcompounder®, DSM Xplore, Hollanda) 100 rpm hızında 230 °C’ de 3 dk. süreyle gerçekleştirilmiştir. Üretilen güç tutuşur PA-6 kompozitler ağırlıkça % 10 ve 20 oranında güç tutuşurluk maddesi içermektedir. Üretilen kompozitler kırılarak film üretimi için desikatörde bekletilmiştir. Hem saf PA-6 hem de güç tutuşur PA-6 filmler 230 °C’de laboratuvar tipi ısıtılabilir preste üretilmiştir.

PA-6 esaslı kompozit malzemelerin üretiminde 5 film ve 4 takviye materyali istiflenerek üretilmiştir. Üretilen kompozit malzemeler ağırlıkça % 50 oranında takviye materyali içermektedir. 2 ± 0.1 mm kalınlığında kompozit malzemeler laboratuvar tipi ısıtılabilir preste sabit basınç (4 MPa), süre (90 sn.) ve bekleme zamanında (90 sn) değişken sıcaklıklarda üretilmiştir.

PA-6 film ve PA 6.6 lifin erime sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı sayesinde tespit edilmiştir. PA-6 film ve PA 6.6 lifin DSC grafikleri Şekil 5' te gösterilmiştir. Şekil 5' te görüldüğü üzere PA-6 film 225 °C ve PA 6.6 lif ise 255,5 °C'de eridiği görülmektedir. PA-6 esaslı kompozitler optimum işlem sıcaklığının belirlenmesi için 230, 240 ve 250 °C'de üretilmiştir. Güç tutuşur kompozitler ise çekme test sonuçlarına göre belirlenen optimum işlem sıcaklığında üretilmiştir. Üretilen güç tutuşur kompozitler ağırlıkça % 5 ve 10 oranında güç tutuşurluk maddesi içermektedir.



Şekil 5 PA-6 matris ve PA 6.6 lifin DSC grafikleri

3.4 PP esaslı kompozitlerin karakterizasyonu

7.4×2×80 mm³ boyutlarındaki dikdörtgen numuneler Shimadzu AG-X çekme testi cihazında 50 kN çene yardımıyla oda sıcaklığında 5 mm/dk hızla ASTM D 638 standartına göre yapılmıştır. Dinamik mekanik analiz (DMA) testleri Perkin Elmer DMA 8000 cihazında -80 - 120 °C sıcaklık aralığında 1 Hz frekansta 5 °C/min ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Düşen ağırlık tipi darbe testi (IFWI) Fractovis plus (Ceast, Italy) cihazında 80× 80 mm² boyutlarına sahip kare numunelere 22,7 J enerji altında uygulanmıştır. Kompozitlerin enine kesitleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) (LEO 440 computer controlled digital, 20 kV)

kullanarak karakterize edilmiştir. Numuneler tarama yapılmadan önce Au/Pd alaşımı ile kaplanmıştır.

3.5 Poliamid esaslı kompozitlerin karakterizasyonu

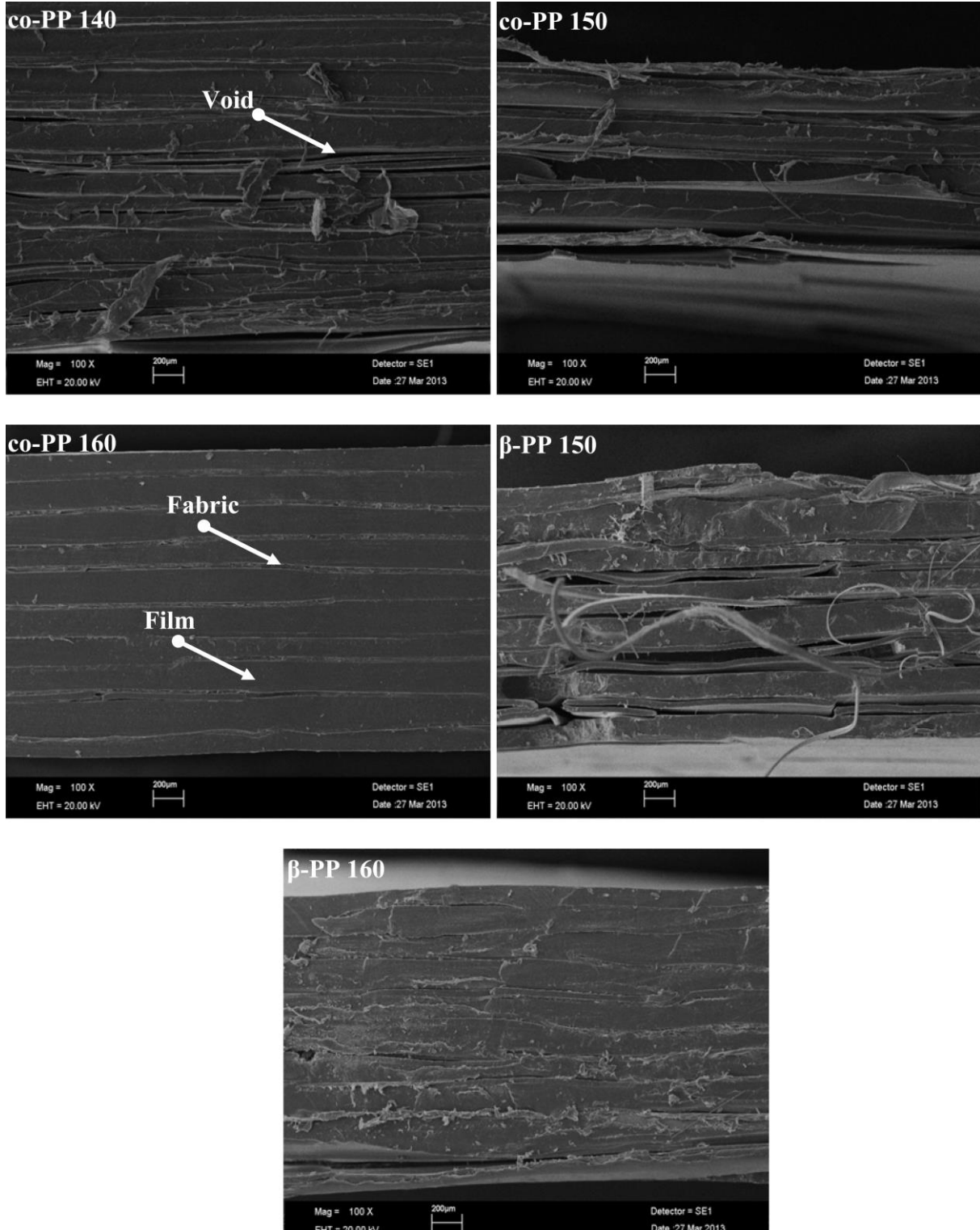
7.4×2×80 mm³ boyutlarındaki dikdörtgen numuneler Shimadzu AG-X çekme testi cihazında 50 kN çene yardımıyla oda sıcaklığında 5 mm/dk hızla ASTM D 638 standartına göre yapılmıştır. Kompozitlerin enine kesitleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) (LEO 440 computer controlled digital, 20 kV) kullanarak karakterize edilmiştir. Numuneler tarama yapılmadan önce Au/Pd alaşımı ile kaplanmıştır. Kompozitlerin güç tutuşurluk özellikleri Fire Testing Technology firmasının sınırlayıcı oksijen indeks (LOI) cihazında 30 ×6.5 × 2 mm³ ölçüsündeki numunelere ASTM D2863 standartına göre gerçekleştirilmiştir. Yatay (UL94 HB) ve düşey (UL 94 V) yakma testleri 130 × 13 × 2 mm³ ölçülerindeki numunelere ASTM D635 ve ASTM D3801 standartlarına göre gerçekleştirilmiştir.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1 PP esaslı kompozitler

4.1.1 Kompozit morfolojisi

Proses sıcaklığının kompozitlerin birleşme derecesine etkisinin anlaşılması için kompozitlerin enine kesiti SEM ile karakterize edilmiştir. Şekil 6'da kompozitlerin enine kesitlerinin 100 kat büyütmedeki görüntüleri verilmiştir. Matris materyalinin erime noktasının hemen üzerindeki sıcaklıklarda (co-PP için 140 °C, β -PP için 150 °C), kompozitin enine kesitinde boşluklar görülmektedir. Bu boşluklar 150 °C'de işlem görmüş β -PP matrisinde daha büyük olarak gözükmemektedir. Bunun sebebinin erimeyen α -kristalin yapısının erimeden kalarak PP kumaşın ıslanmasını bozduğu için daha büyük boşluklar görülmüştür. Proses sıcaklığı arttıkça takviye materyalinin yüzeyi erimekte ve matris materyalinin eriyik viskozitesi düşmektedir. Bu sayede matris materyali ile takviye materyali iyi bir şekilde bütünleşip, boşluksuz tabakalı bir yapının oluştuğu gözlemlenmektedir.

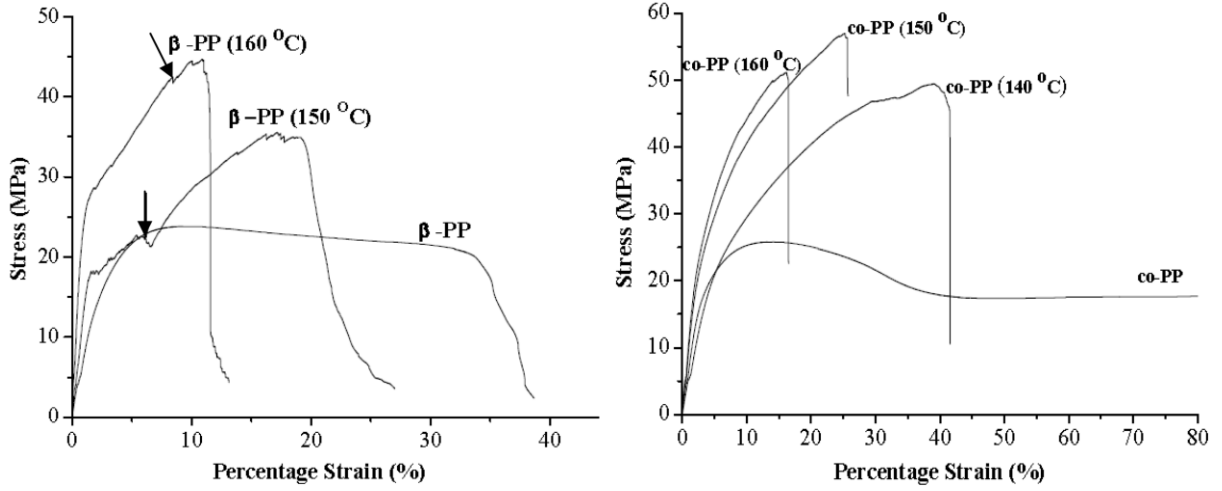


Şekil 6 Kompozitlerin enine kesit görüntüleri

4.1.2 Çekme Testi

Kompozitlerin gerilim uzama grafikleri Şekil 7’ de ve çekme test verileri ise Tablo 5’de verilmiştir. Saf β -PP ve co-PP kompozitlerine göre daha düşük kopma mukavemeti ve Young modülüne ve daha yüksek kopma uzamasına sahiptir. β -PP esaslı kompozitlerin gerilim uzama grafiklerinde her iki proses sıcaklığında da düşük yapışmaya bağlı delaminasyondan kaynaklı pop-in event oluşumu görülmektedir [26, 57]. Pop-in-event olayı gerilim uzama grafiğinde ok ile gösterilmiştir. Düşük yapışmanın erimeyen α - kristalin fazdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Pop in event olayı konsolidasyon sıcaklığı 160 °C’ ye ulaştığında maksimum gerilim noktasına daha yakın yerde görülmektedir.

β -PP esaslı kompozitlerin kopma mukavemetleri her iki proses sıcaklığında da saf β -PP’ye göre daha yüksektir. 150 °C’de işlem gören kompozitin kopma mukavemeti saf β -PP’ye göre %50 daha yüksektir. 160 °C’de işlem gören kompozitin kopma mukavemeti ise saf β -PP’ ye göre % 88 daha yüksek çıkmıştır. Kompozitlerin kopma uzamaları incelendiğinde ise her iki matris tipinde de proses sıcaklığı artıkça kopma uzamasının azaldığı görülmektedir. Co-PP esaslı kompozitlerin kopma mukavemeti proses sıcaklığına bağlı olarak 140, 150 ve 160 °C’de sırası ile % 104, 133 ve 107 oranında arttığı görülmektedir. 160 °C’de işlem gören kompozitin kopma mukavemetinin 150 °C’de işlem gören kompozite göre kopma mukavemetinin daha düşük çıkmasının nedeni takviye materyalinin kısmen erimesi ve moleküler relaksasyona uğramasından kaynaklandığı düşünülmektedir [26, 35]. Her iki matris tipinde de maksimum kopma mukavemeti matrisin erime sıcaklığının 10 °C üzerinde üretim işlemi gerçekleştiğinde görülmüştür.



Şekil 7 Kompozitlerin gerilim uzama grafiği

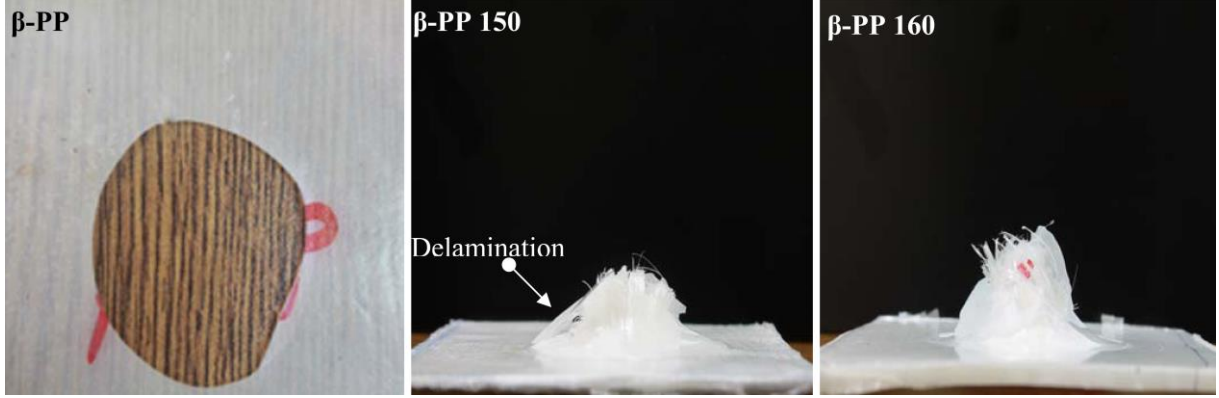
Tablo 5 Kompozitlerin çekme test verileri

Numuneler	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Young Modülü (GPa)
β-PP	23,5±1,5	39,2±2,0	0,6±0,1
β-PP-150	35,3±3,8	26,5±2,4	1,3±0,2
β-PP-160	44,2±4,4	13,1±1,3	1,6±0,1
co-PP	24,2±1,2	500±50	0,7 ±0,1
co-PP-140	49,5±0,2	41,5±3,8	0,8±0,2
co-PP-150	56,5±2,5	25,8±2,3	1,2±0,1
co-PP-160	50,2±3,8	16,5±1,5	1,3±0,1

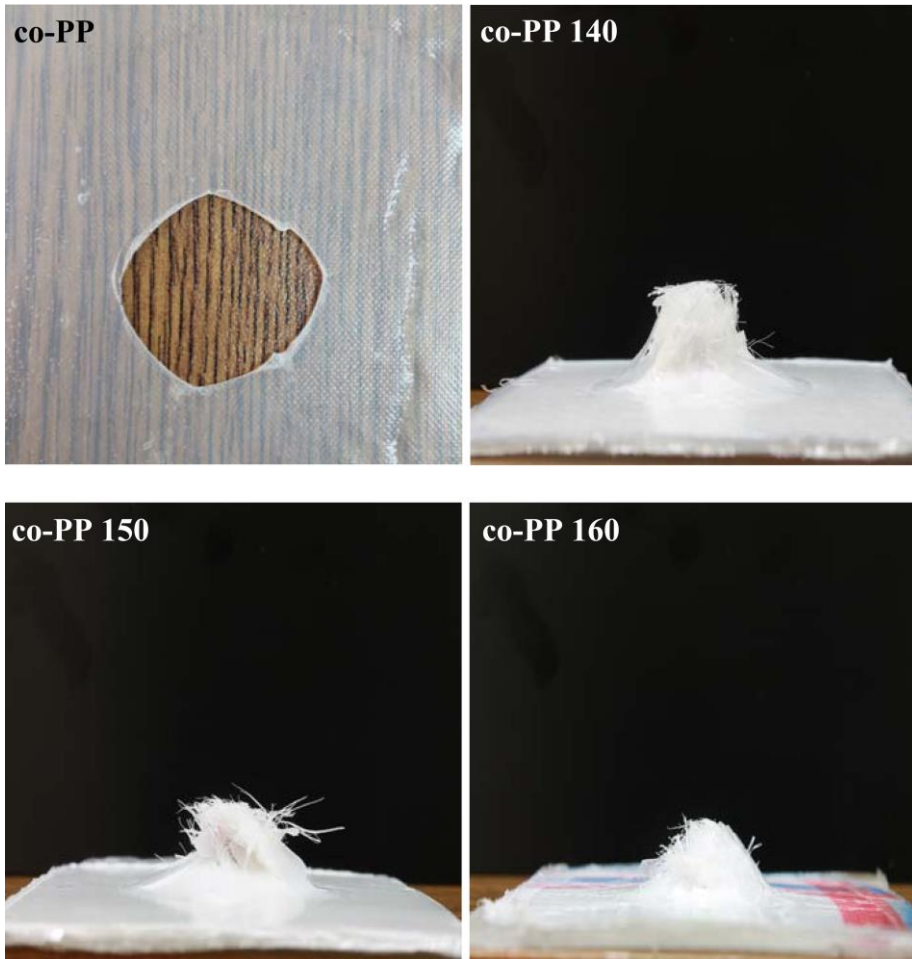
4.1.3 Düşen ağırlık tipi darbe testi (IFWI test)

PP esaslı kompozitlerin enerji absorblama kapasiteleri IFWI testiyle belirlenmiştir. IFWI testinden sonraki β-PP ve co-PP esaslı kompozitlerin görüntüleri sırası ile Şekil 8 ve Şekil 9’ da verilmiştir. Şekil 8 ve 9’ a göre her iki matris materyalide kırılma davranış sergilemiştir. Tüm kompozitlerin kuvvet zaman grafikleri ise Şekil 10’ da gösterilmiştir. β-PP esaslı kompozitler co-PP esaslı kompozitlere göre daha fazla enerji absorbladığı görülmektedir. Barany ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada delaminasyonun absorplanan enerji miktarını oldukça artırdığını göstermiştir [33]. Daha önce belirtildiği üzere α-kristalin yapısı yapışmayı azalttığı için test sırasında delaminasyon gerçekleşmektedir. Bu sebeble β-PP esaslı

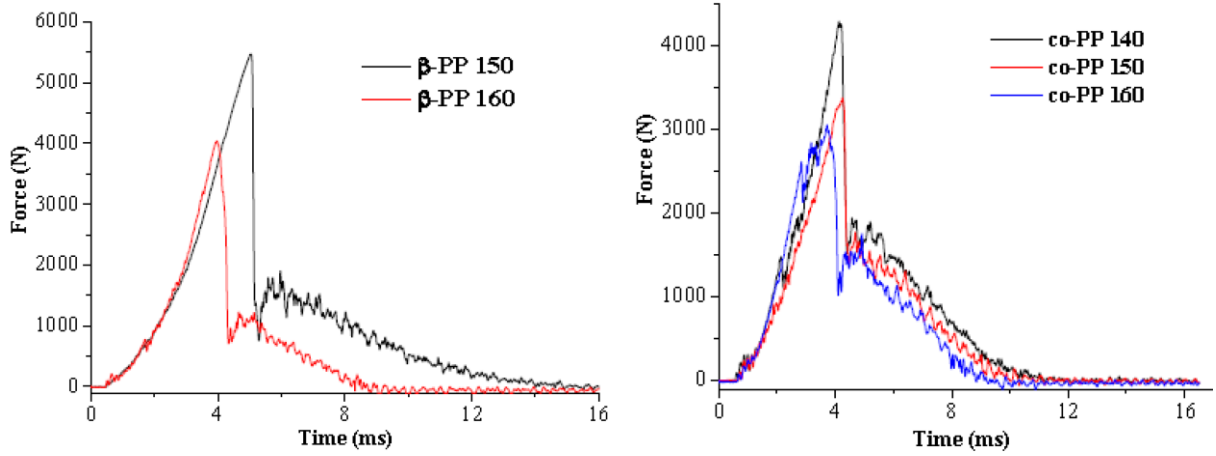
kompozitler daha fazla enerji absorblamaktadır. Her iki matris tipi içinde process sıcaklığı düştükçe delaminasyondan ötürü daha fazla enerji absorpladığı görülmüştür.



Şekil 8 β -PP esaslı kompozitlerin IFWI test sonrası görüntüleri



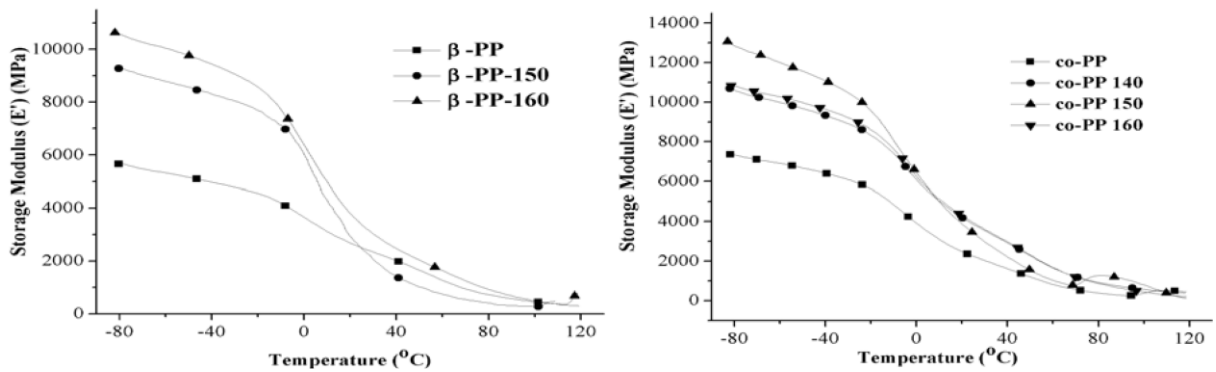
Şekil 9 Co-PP esaslı kompozitlerin IFWI test sonrası görüntüleri



Şekil 10 Tüm kompozitlerin kuvvet zaman grafikleri

4.1.4 Dinamik mekanik analiz

Kompozitlerin elastik modül sıcaklık grafikleri Şekil 11’ de verilmiştir. Her iki matris tipinde de yüksek oriyantasyona sahip PP kumaş takviyesinin üretim sıcaklığına bağlı olmaksızın matris materyalinin elastik modulusunu artırdığını göstermektedir. β -PP esaslı kompozitlerde elastik modül proses sıcaklığı artıkcı artmışır. Ancak co-PP esaslı kompozitlerde elastik modül 160 °C’ ye kadar artış gösterirken, 160 °C’de yapılan işlemin elastik modulusu düşürdüğü gözlemlenmiştir. Bu durumun yüksek proses sıcaklığına bağılı olarak PP takviye materyalinin kısmen erimesi ve relaksasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

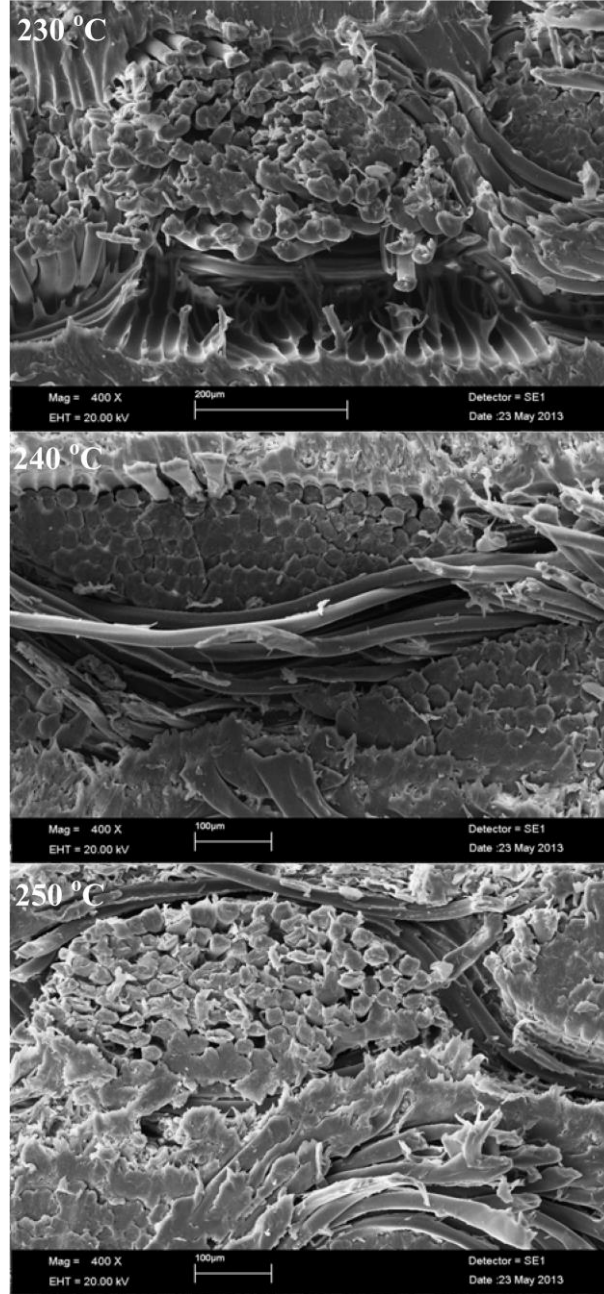


Şekil 11 Kompozitlerin elastik modül sıcaklık grafikleri

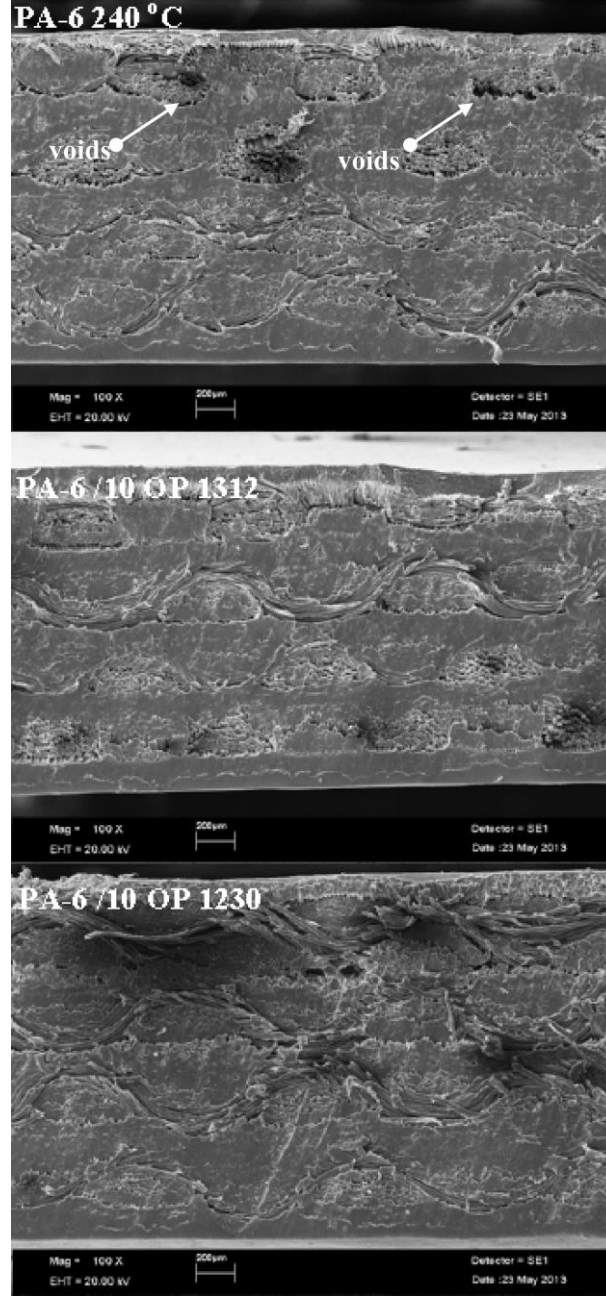
4.2 PA esaslı kompozitler

4.2.1 Kompozit morfolojisi

Kompozitlerde proses sıcaklığının ve güç tutuşurluk maddelerinin yapışmaya etkisinin anlaşılması için SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda işlem gören kompozitlerin 400 büyütmede enine kesit görüntüleri Şekil 12’ de verilmiştir. Proses sıcaklığı arttıkça polimerin eriyik viskozitesi düştüğü ve matris materyali yumuşadığı için yapışmanın arttığı açıkça görülmektedir. 240 °C’de işlem görmüş ağırlıkça %10 oranında güç tutuşurluk maddesi içeren kompozitlerin enine kesit görüntüleri Şekil 13’ te gösterilmiştir. 240 °C’de işlem görmüş güç tutuşurluk maddesi içermeyen kompozitte düşük proses sıcaklığına bağlı boşluklar görülmektedir. Güç tutuşurluk maddesi ilavesi ile boşlukların kaybolarak, boşluksuz tabakalı bir yapının oluştuğu gözlemlenmektedir. Bu sonuç iki güç tutuşurluk maddesinde yapışmayı artırdığını göstermektedir.



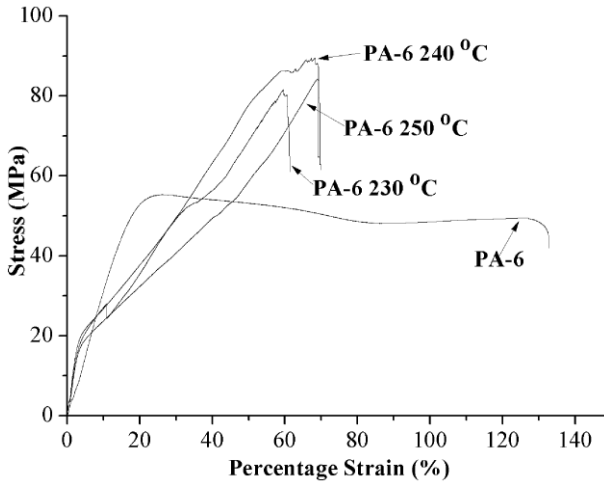
Şekil 12 Farklı sıcaklıklarda işlem gören PA kompozitlerin 400 büyütmede enine kesit görüntüleri



Şekil 13 240 °C’de işlem görmüş ağırlıkça %10 oranında güç tutuşurluk maddesi içeren kompozitlerin enine kesit görüntüleri

4.2.2 Çekme Testi

Saf PA-6 ve farklı sıcaklıklarda işlem gören PA-6 kompozitlerin gerilim uzama grafikleri Şekil 14'te gösterilmiştir. İlgili kompozitlere ait çekme test sonuçları ise Tablo 6'da verilmiştir. Saf PA-6, kompozitlerin üretim sıcaklığına bağlı olmaksızın daha düşük kopma mukavemeti ve Young modül değerine ve daha yüksek kopma uzamasına sahiptir. PA-6'nın yüksek oranda oriyante olmuş PA 6.6 kumaş ile takviye edilmesiyle, saf PA-6'nın Young modül değerinin % 250 oranında arttığı görülmektedir. 230 °C'de üretilmiş kompozitin gerilim uzama grafiğinde zayıf yapışmadan kaynaklı delaminasyona bağlı pop in event olayı görülmüştür [26, 57]. Proses sıcaklığı arttıkça PA-6'nın viskozitesi düştüğü ve takviye materyali yumuşadığı için yapışma artmıştır. PA-6 kompozitlerin kopma mukavemeti proses sıcaklığına bağlı olarak 230, 240 ve 250 °C'de saf PA-6 göre sırası ile % 45, 62 ve 52 oranında arttığı görülmektedir. 250 °C'de işlem görmüş kompozitin kopma mukavemetinin 240 °C'de işlem görmüş kompozite göre daha düşük çıkmasının nedeninin yüksek sıcaklığa bağlı olarak matris materyalinin kısmen bozunması ve takviye elemanının relaksasyonu olduğu düşünülmektedir [44, 47, 58]. Bu sebeble, optimum proses sıcaklığı olarak 240 °C alınmış ve güç tutuşur özellik gösteren kompozitler bu sıcaklıkta üretilmiştir.

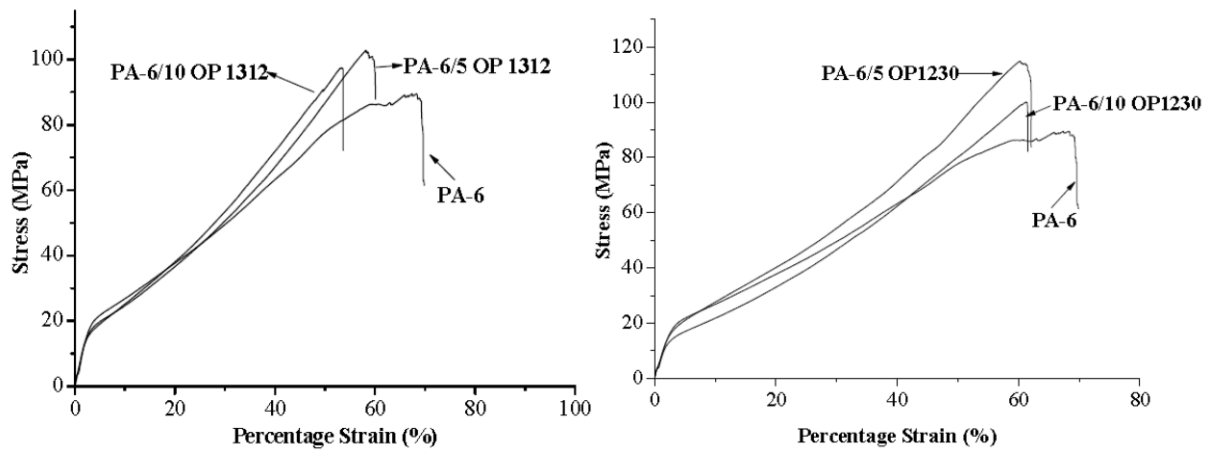


Şekil 14 Saf PA-6 ve farklı sıcaklıklarda işlem gören PA-6 kompozitlerin gerilim uzama grafikleri

Tablo 6 PA-6 esaslı kompozitlerin çekme test sonuçları

Numune	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Young Modülü (GPa)
PA-6	55±1,5	130±5,2	2.1±0,4
PA-6 230	80±2,8	58±3,4	5.1±0,3
PA-6 240	89±5,4	67±2,3	5.0±0,1
PA-6 250	84±3,2	66±2,8	4.9 ±0,2
PA-6/5 OP 1312	100±4,2	60±3,3	5.2±0,3
PA-6/10 OP 1312	96±5,5	53±2,3	5.3±0,1
PA-6/5 OP 1230	114±3,8	61±2,5	5.3±0,1
PA-6/10 OP 1230	100±4,3	62±3,2	5.5±0,2

Güç tutuşur kompozitlerin gerilim kopma grafikleri Şekil 15'te verilmiştir. Her iki güç tutuşurluk maddesi de matris ile takviye materyali arasındaki yapışmayı artırdığı için kompozitin kopma mukavemetini, Young modülünü artırdığı ve kopma uzamasını düşürdüğü görülmüştür. Isitman ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada belirttiği üzere organik fosfinat esaslı güç tutuşurluk maddeleri PA-6'nın yüzde kristalizasyon derecesini azaltmakta ve γ kristal formunun oluşumunu artırmaktadır [59]. Yüzde kristalizasyon derecesinin azalması ve daha düşük erime noktasına sahip γ kristal yapısının oluşumu matris ile takviye materyali arasındaki yapışmayı artırmaktadır [45, 48].

**Şekil 15** Güç tutuşur kompozitlerin gerilim kopma grafikleri

4.2.3 Kompozitlerin güç tutuşur özellikleri

LOI ve UL-94 testleri kompozitlerin güç tutuşurluk özelliklerinin değerlendirilmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kompozitlerin UL-94 dereceleri ve LOI değerleri Tablo 7’de verilmiştir. Tablo 7’ye göre her iki maddenin de kullanım miktarı artıkça kompozitlere daha fazla güç tutuşur özellik kazandırdığı açıkça görülmektedir. OP 1230 içeren kompozitler OP 1312 içeren kompozitlere göre daha iyi güç tutuşurluk performansı gösterdiği görülmektedir. Bu organik fosfinat esaslı güç tutuşurluk maddelerinin performans farkı güç tutuşurluk mekanizmalarından kaynaklanmaktadır. Daha önceki çalışmalarda gösterildiği üzere OP 1230 tamamı ile AlPi esaslı olup PA-6 içerisinde ana güç tutuşurluk etkisini fosfonik asit oluşumu ile gaz fazında göstermektedir [60, 61]. OP 1312 ise AlPi, melamin polifosfat ve çinkoborat karışımından oluşmakta olup, PA-6’da güç tutuşurluk etkisini yüksek bariyer etkisi gösteren aliminyum fosfat esaslı kül oluşturarak katı fazda göstermektedir [62, 63].

Ağırlıkça % 10 OP 1230 içeren kompozit malzeme en yüksek LOI ve UL-94 derecesine sahip olduğu görülmektedir. Üretici firma ve geçmişteki çalışmalarda PA-6’da UL-94 testinde V0 derecesinin elde edilebilmesi için ağırlıkça % 15 oranında OP1230 kullanmak gerektiği vurgulanmıştır [62, 63]. Ancak bu çalışmada ağırlıkça %10 oranında OP 1230 kullanımı ile V0 derecesi elde edilmiştir. Bu durumun kompozit morfolojisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Aslında kompozit üretimi sırasında ağırlıkça % 20 oranında OP 1230 içeren filmler kullanılmış olup toplamda kompozit içerisindeki güç tutuşurluk maddesi miktarı ağırlıkça % 10 olmuştur. Yani kompozitin alt ve üst yüzü aslında ağırlıkça % 20 oranında OP 1230 içeren filmlerden oluşmaktadır. Bu alt ve üst yüzey kaplama görevi görmektedir ve gaz fazında etki gösterdiği için güç tutuşurluk özelliklerinin beklenenden daha yüksek çıkmasına neden olmuştur.

Tablo 7 Kompozitlerin içeriği, LOI değerleri ve UL-94 dereceleri

Numune	LOI	UL-94 V	UL-94 HB	
			Yanma hızı (mm/min.)	Gözlem
PA-6	22.2	V2	41±5	Alevli damla
PA-6 5 % OP1312	22.8	BC	26±3	Alevli damla
PA-6 10 % OP1312	24.2	BC	13±2 (L=12mm)	-
PA-6 5% OP 1230	23.2	BC	24±3	Alevli damla
PA-6 10% OP 1230	27.6	V0	-	-

5. SONUÇ

Tek bileşenli PP kompozitler iki tip matris materyali kullanılarak farklı sıcaklıklarda üretilmiştir. Matris ile takviye materyalinin yapışma derecesi kompozitlerin enine kesitinin SEM ile incelenmesi sonucu anlaşılmıştır. Üretilen kompozitlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için çekme testi, DMA ve IFWI testleri uygulanmıştır. SEM sonuçlarına göre, proses sıcaklığı artıkça matris ile takviye materyalinin yapışma derecesinin arttığı görülmüştür. Aynı zamanda α kristalin yapısının yapışmayı olumsuz etkilediği görülmüştür. Çekme test sonuçlarına göre maksimum kopma mukavemeti, kompozitler matris materyallerinin erime noktasının 10 °C yukarısında proses edildiğinde elde edilmiştir. IFWI test sonuçlarına göre, kompozitlerin darbe dayanımı kompozitlerin proses sıcaklığı artıkça azalmıştır. β -PP esaslı kompozitler co-PP esaslı kompozitlere göre düşük yapışmaya bağlı delaminasyondan ötürü daha yüksek darbe dayanımına sahip olduğu görülmüştür.

Tek bileşenli PA kompozitler film istifleme yöntemi ile farklı proses sıcaklıklarında üretilmiştir. Çekme test sonuçlarına göre optimum proses sıcaklığı 240 °C olarak belirlenmiş olup bu sıcaklıkta güç tutuşur özellik gösteren tek bileşenli PA kompozitler üretilmiştir. Matris materyali ile takviye materyali arasındaki yapışma derecesi kompozitlerin enine kesiti SEM ile incelenerek belirlenmiştir. SEM sonuçlarına göre kompozitlerin proses sıcaklığı artıkça yapışmanın arttığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda matris materyali içerisine güç tutuşurluk maddesi ilavesi de yapışmayı olumlu yönde etkilemiştir. Çekme test sonuçlarına göre, güç tutuşurluk maddelerinin ilavesi kompozitlerin kopma mukavemetini ve Young modül değerini artırmıştır. Güç tutuşurluk test sonuçlarına göre, her iki güç tutuşurluk maddesi ilavesi kompozitlerin yanmasını geciktirmiştir. Alüminyumdietil fosfinat esaslı OP 1230 güç tutuşurluk maddesi alüminyumdietil fosfinat, melamin polifosfat ve çinkoborat karışımından oluşan OP 1312 güç tutuşurluk maddesinden daha etkili olduğu görülmüştür.

5. KAYNAKLAR

1. Akovalı, G., 1984, Polimer Temel ve Uygulamaları, A.Ü.F.F., Ankara.
2. Mohanty, A.K., Misra, M., Drzal, L.T., 2005, Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites, CRC press, Boca Raton.
3. Mazumdar, S.K., 2002, Composites Manufacturing, CRC Pres, Boca Raton.
4. Inkaya, S., 2011, Dünyada ve Türkiye’de Kompozit Sektörü, **Mühendis ve Makine**, 613, 52, 30-35.
5. Kmetty, A., Barany, T., Kager-Kocsis, J., 2010. Self-reinforced Polymeric Materials: A Review. **Progress in Polymer Science**, 10 (35): 1288-1310.
6. Ward, I.M., Hine, P. J., 2004. The Science and Technology of Hot Compaction, **Polymer**, 5 (45): 1413-1427.
7. Gao, C., Yu, L., Liu, H., Chen, L., 2012. Development of Self-reinforced Polymer Composites. **Progress in Polymer Science**, 6 (37): 767-780.
8. Saheb, D.N., Jog, J.P., 1999. Natural Fiber Polymer Composites: A Review. **Advances in Polymer Technology**, 4, (18): 351-363.
9. Mohanty, A.K., Misra, M., Drzal L.T., 2001. Surface Modifications of Natural Fibers and Performance of the Resulting Biocomposites: An overview. **Composite Interfaces**, 5 (8), 313-343.
10. George, J., Sreekala, M.S., Thomas, S., 2001. A Review on Interface Modification and Characterization of Natural Fiber Reinforced Plastic Composites. **Polymer Engineering and Science**, 9 (41): 1471-1485.

11. Bulut, Y., Erdogan, H.U., 2011. Selüloz Esaslı Doğal Liflerin Kompozit Üretiminde Takviye Materyali Olarak Kullanımı, **Tekstil ve Mühendis**, **82** (18): 26-35.
12. Capiati, N.J., Porter, R.S., 1975. The Concept of One Polymer Composites Modelled with High Density Polyethylene, **Journal of Materials Science**, **10** (10): 1671-1677.
13. Fakirov, S., 2012. Nano and Microfibrillar Single-Polymer Composites:A Review, **Macromolecular Materials and Engineering**, DOI: 10.1002/mamem201200226.
14. Matabola, K.P., Vries, A.R.D., Moolman, F.S., Luyt, A.S., 2009. Single Polymer Composites: A Review, **Journal of Materials Science**, **23** (44): 6213-6222.
15. Lacroix, F.V., Lu, H., Schulte, K., 1999. Wet Powder Impregnation for Polyethylene Composites: Preparation and Mechanical Properties, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, **3** (30): 369- 373.
16. Lacroix, F.V., Werwer, M., Schulte, K., 1998. Solution Impregnation of Polyethylene Fibre/Polyethylene Matrix Composites, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, **4** (29): 371-376.
17. Izer, A., Barany, A., 2007. Hot Consolidated All-PP Composites from Textile Fabrics Composed of Isotactic PP Filaments with Different Degrees of Orientation, **Express Polymer Letters**, **12** (1): 790-796.
18. Alcock, B., Cabrera N.O., Barkoula, N-M., Loos, J., Peijs, T., 2006, The Mechanical Properties of Unidirectional All-polypropylene Composites, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, **5** (37): 716-726.
19. Jordan, D.N., Olley, H.R., Basset, C.D., Hine, J.P., Ward, I. M., 2002. The Development of Morphology during Hot Compaction of Tensylon High-Modulus Polyethylene Tapes and Woven Cloths, **Polymer**, **12** (43): 3397- 3404.

20. Hein, P.J., Ward, I.M., 2006. Hot Compaction of Woven Nylon 6,6 Multifilaments, **Journal of Applied Polymer Science**, **2** (10): 991-997.
21. Hein, P.J., Ward I.M., 2003. Hot Compaction of Woven Poly(ethylene terephthalate) Multifilaments, **Journal of Applied Polymer Science**, **4** (91): 2223-2233.
22. Rojanapitayakorn, P., Mather, P.T., Goldberg, A.J., Weiss, R.A., 2005. Optically Transparent Self-reinforced Poly(ethylene terephthalate) Composites: Molecular Orientation and Mechanical Properties, **Polymer**, **3** (46): 761-773.
23. Alcock, B., Cabrera N.O., Barkoula, N-M., Loos, J., Peijs, T., 2007. Interfacial Properties of Highly Oriented Coextruded Polypropylene Tapes for the Creation of Recyclable All-Polypropylene Composites, **Journal of Applied Polymer Science**, **1** (104): 118-129.
24. Alcock, B., Cabrera N.O., Barkoula, N-M., Spoelstra A.B., Loos, J., Peijs, T., 2007. The Mechanical Properties of Woven Tape All-polypropylene Composites, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, **1**, (38): 147-161.
25. Zhang , J.M., Pejis, T., 2010, Self-reinforced Poly(ethylene terephthalate) Composites by Hot Consolidation of Bi-component PET Yarns, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, **8** (41): 964-972.
26. Izer, A., Barany, T., Varga, J., 2009. Development of Woven Fabric Reinforced All-Polypropylene Composites with Beta Nucleated Homo- and Copolymer Matrices, **Composites Science and Technology**, **13** (69): 2185-2192.
27. Abraham, T.M., Wanjale, S.D., Barany, T., Karger-Kocsis, J., 2009. Tensile Mechanical and Perforation Impact Behavior of All-PP Composites Containing Random PP Copolymer as Matrix and Stretched PP Homopolymer as Reinforcement: Effect of β Nucleation of the Matrix, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, **5** (40): 662-668.
28. Barany, T., Izer, A., Karger-Kocsis, J., 2009. Impact Resistance of All-polypropylene Composites Composed of Alpha and Beta Modifications, **Polymer Testing**, **2** (28): 176-182.

29. Housyar, S., Shanks, R.A., Hodzic, A., 2005. Influence of Different Woven Geometry in Poly(propylene) Woven Composites, **Macromolecular Materials and Engineering**, **1** (290): 45-52.
30. Housyar, S., Shanks, R.A., 2004. Tensile Properties and Creep Response of Polypropylene Fibre Composites with Variation of Fibre Diameter, **Polymer International**, **11** (53): 1752-1759.
31. Housyar, S., Shanks, R.A., 2003. Morphology, Thermal and Mechanical Properties of Poly(propylene) Fibre-Matrix Composites, **Macromolecular Materials and Engineering**, **8** (288): 599-606.
32. Houshyar, S., Shanks, R.A., 2006. Mechanical and Thermal Properties of Flexible Poly(propylene) Composites, **Macromolecular Materials and Engineering**, **1** (291): 59-67.
33. Barany, T., Karger-Kocsis, J., Czigany, T., 2006. Development and Characterization of Self-reinforced poly(propylene) Composites: Carded Mat Reinforcement, **Polymers For Advanced Technologies**, **9-10** (17): 818-824.
34. Kitayama, T., Utsumi, S., Hamada, H., Nishino, T., Kikutani, T., Ito, H., 2003. Interfacial Properties of PP/PP Composites, **Journal of Applied Polymer Science**, **13** (88): 2875-2883.
35. Hine, P.J., Olley, R.H., Ward, I.M., 2008. The Use of Interleaved Films for Optimising the Production and Properties of Hot Compacted, Self Reinforced Polymer Composites, **Composites Science and Technology**, **6** (68): 1413-1421.
36. Foster, R. J., Bonner, M.J., Ward, I. M., 2011. The Use of Nano and Micron-sized Particles to Enhance the Interlayer Adhesion in Self-reinforced, Single-polymer Composites, **Composite Science and Technology**, **4** (71): 461-465.
37. Bocz, K., Barany, T., Toldy, A., Bodzay, B., Csontos, I., Madi, K., Marosi, G., 2013. Self-extinguishing Polypropylene with a Mass Fraction of 9 % Intumescent Additive- A New

Physical Way for Enhancing the Fire Retardant Efficiency, **Polymer Degradation and Stability**, **1** (98): 79-86.

38. Bocz K., Toldy, A., Kmetty, A., Barany, T., Igricz, T., Marosi G., 2012. Development of Flame Retarded Self- reinforced Composites from Automotive Shedder Plastic Waste, **Polymer Degradation and Stability**, **3** (97): 221-227.

39. Kazanci, M., Cohn, D., Marom, G., Migliaresi, C., Pegoretti, A., 2002. Fatigue Characterization of Polyethylene Fiber Reinforced Polyolefin Biomedical Composites, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, **4** (33): 453-458.

40. Shalom, S., Harel, H., Marom, G., 1997. Fatigue Behaviour of Flat Filament-Wound Polyethylene Composites, **Composite Science and Technology**, **9-10** (57): 1423-1427.

41. Lacroix, F.V., Loos, J., Schulte, K., 1999. Morphological Investigations of Polyethylene Fibre Reinforced Polyethylene, **Polymer**, **4** (40): 843-847.

42. Deng, M., Shalaby, S.W., 1997. Properties of Self-reinforced Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Composites, **Biomaterials**, **9** (18): 645-655.

43. Wu, C. M., Chang, C. Y., Wang, C.C., Lin, C.Y., 2012. Optimum Consolidation of All-Polyester Woven Fabric Reinforced Composite Laminates by Film Stacking, **Polymer Composites**, DOI 10.1002/pc.22146.

44. Zhang, J.M., Reynolds, C.T., Pejis, T., 2009. All-poly(ethylene terephthalate) Composites by Film Stacking of Oriented Tapes, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, **11**: (40): 1747-1755.

45. Yao, D., Li, R., Nagarajan, P., 2006. Single-Polymer Composites Based on Slowly Crystallizing Polymers, **Polymer Engineering and Science**, **9** (46): 1223-1230.

46. Chen, J.C., Wu, C.M., Pu, F.C., Chiu, C.H., 2011. Fabrication and Mechanical Properties of Self Reinforced Poly(ethylene terephthalate) Composites, **eXpress Polymer Letters**, **3** (5): 228-237.
47. Khondker, O.A., Fukui, T., Inoda, M., Nakai, A., Hamada, H., 2004. Fabrication and Mechanical Properties of Aramid/nylon Plain Knitted Composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing** **10** (35): 1195-1205.
48. Bhattacharyya, D., Maitrot, P., Fakirov, S., 2009. Polyamide 6 Single Polymer Composites, **eXpress Polymer Letters**, **8** (3), 525-532.
49. Duhovic, M., Maitrot, P., Fakirov, S., 2009, Polyamide 66 Polymorphic Single Polymer Composites, **The Open Macromolecules Journal**, **3**, 37-40.
50. Pegoretti, A., Zanolli, A., Migliaresi, C., 2006. Preparation and Tensile Mechanical Properties of Unidirectional Liquid Crystalline Single-Polymer Composites, **Composites Science and Technology**, **13** (66), 1970-1979.
51. Pegoretti, A., Zanolli, A., Migliaresi, C., 2006. Flexural and Interlaminar Mechanical Properties of Unidirectional Liquid Crystalline Single-Polymer Composites, **Composites Science and Technology**, **13** (66), 1953-1962.
52. Li, R, Yao, D., 2008. Preparation of Single Poly(lactic acid) Composites, **Journal of Applied Polymer Science**, **5** (107), 2909-2916.
53. Zhang, J., Zhang, L., Liu, H, Liu, F, Guo, C., 2012. Study of micro-injection moulding: factors affecting the content of the β -phase in isotactic polypropylene with β -nucleating agent. **Polymer Plastic Technology**, **51**:1032-1037.
54. Shi, Y., Dou, Q. 2012. Crystallization, mechanical properties and heat resistance of β -nucleated isotactic polypropylene. **Polymer Plastic Technology**, **51**:1024-1031.

55. Nezbedova, E., Pospisil, V., Bohaty, P., Vlach, B. 2001. Fracture behaviour of β -polypropylene as a function of processing conditions. **Macromolecular Symposia**, **170**: 349-357.
56. Menyhard, A., Varga, J., Molnar, G. 2006. Comparison of different -nucleators for isotactic polypropylene, characterisation by DSC and temperature-modulated DSC (TMDSC) measurements. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, **83**: 625-630.
57. Romhany, G., Barany, T., Czigany, T., Karger-Kocsis, J. 2007. Fracture and failure behavior of fabric reinforced all-poly(propylene) composites (Curv®). **Polymers for Advanced Technologies**, **18**: 90-96.
58. Gong, Y., Yang, G. 2009. Manufacturing and physical properties of all polyamide composites. **Journal of Material Science**, **44**: 4639-4644.
59. Isitman, N. A., Aykol, M., Kaynak, C. 2010. Nanoclay assisted strengthening of the fiber/matrix interface in functionally filled polyamide 6 composites. **Composite Structures**, **92** (9): 2181-2186.
60. Dogan, M., Bayramli, E. 2014. The flame retardant effect of aluminum phosphinate in combination with zinc borate, borophosphate, and nanoclay in polyamide-6. **Fire and Materials**, **38** (1): 92-99.
61. Jimenez, M., Duquesne, S., Bourbigot, S.S. 2013. Enhanced flame retardant properties of glass fiber reinforced Polyamide 6. 6. by combining bulk and surface treatments: Toward a better understanding of the fire-retardant mechanism. **Polymer Degradation and Stability**, **98** (7): 1378-1388.
62. Samyn, F., Bourbigot, S. 2012. Thermal decomposition of the flame retarded formulations PA6/aluminum phosphinate/melamine polyphosphate/organomodified clay: Interactions between constituents. **Polymer Degradation and Stability**, **97** (11): 2217-2230.

63. Hu, Z., Lin, G., Chen, L., Wang, Y. 2011. Flame retardation of glass fiber reinforced polyamide 6 by combination aluminum phenylphosphinate with melamine pyrophosphate. **Polymers for Advanced Technologies**, 22 (7): 1166-1173.

6. PROJE KAPSAMINDA YAPILAN ULUSLAR ARASI MAKALE

This article was downloaded by: [Erciyes University]

On: 01 April 2014, At: 13:17

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Polymer-Plastics Technology and Engineering

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/lpte20>

Mechanical Properties of Woven Fabric Reinforced All-Polypropylene Composites

Hatice Seyhoglu ^a, Ali Sinan Dike ^b, Saban Murat Unlu ^c, Atilla Çelik ^d & Mehmet Doğan ^a

^a Department of Textile Engineering, Erciyes University, Kayseri, Turkey

^b Department of Materials Engineering, Adana Science and Technology University, Adana, Turkey

^c Department of Mechanical Engineering, Erciyes University, Kayseri, Turkey

^d National Boron Research Institute, Ankara, Turkey

Accepted author version posted online: 30 Jan 2014. Published online: 14 Feb 2014.

To cite this article: Hatice Seyhoglu, Ali Sinan Dike, Saban Murat Unlu, Atilla Çelik & Mehmet Doğan (2014) Mechanical Properties of Woven Fabric Reinforced All-Polypropylene Composites, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 53:4, 365-370, DOI: [10.1080/03602559.2013.844249](https://doi.org/10.1080/03602559.2013.844249)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/03602559.2013.844249>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

Mechanical Properties of Woven Fabric Reinforced All-Polypropylene Composites

Hatice Seyhögü¹, Ali Sinan Dike², Saban Murat Unlu³, Atila Çelik⁴, and Mehmet Doğan¹

¹Department of Textile Engineering, Erciyes University, Kayseri, Turkey

²Department of Materials Engineering, Adana Science and Technology University, Adana, Turkey

³Department of Mechanical Engineering, Erciyes University, Kayseri, Turkey

⁴National Boron Research Institute, Ankara, Turkey

Random copolymer polypropylene (co-PP) and beta-nucleated PP (β -PP) produced with nucleant, which was not completely selective, were used as matrix materials. The effect of matrix type and consolidation temperature on the static and dynamic mechanical properties of woven tape-reinforced all-PP composites were investigated. The mechanical properties of all-PP composites strictly depended on the matrix type and the consolidation temperature. Co-PP-based composites had higher tensile strength and lower impact strength than β -PP-based composites. The maximum tensile strength and storage modulus was achieved at a consolidation temperature of 10°C above the melting point of both matrix materials.

Keywords All-polymer composites; Consolidation; Mechanical properties; Polypropylene; Tensile strength

INTRODUCTION

The term “all-polymer composite” defines a class of composite materials whose both matrix and reinforcing materials are made up of the same polymer family. The main advantages of all-polymer composites are easy recyclability, enhanced compatibility between matrix and reinforcing materials, and light weight. The most encountered problem during the production is the narrow processing window due to the low melting point difference between matrix and reinforcing material^[1–3].

Different processing methods can be used for the production of all-polymer composites such as solution impregnation, ram extrusion, hot compaction and the film stacking method. In the current study, the film stacking method, which enables a wide processing window for the production of all-polypropylene (PP) composites, was used. In this method, matrix material in the form of film

has a lower melting point than the reinforcing material in the form of either fiber or textile (woven, knitted or nonwoven). The film melts and integrates onto the partially softened reinforcing material by the application of heat and pressure during processing^[1–3]. This method is adapted to various thermoplastics including PP, polyethylene, poly(ethylene terephthalate), polyamides, liquid crystalline polymers, and poly(lactic acid)^[4–10].

Most of the PP-based all-polymer composites were produced by the film stacking method due to the variety of matrix and reinforcing material. In the previous studies, the films produced from beta-crystalline PP (β -PP), random copolymer PP (co-PP) and its beta-crystalline form were used as matrix material. The reinforcing material with alpha-crystalline structure was used either in the form of fiber or textile (woven, knitted and nonwoven)^[4,11,12].

In the current study, two parameter, matrix type (β -PP and co-PP) and the processing temperature, were investigated on the mechanical properties of all PP composites. The mechanical properties of resulting composites were investigated by tensile testing, dynamic mechanical analysis (DMA) and instrumented falling weight impact test (IFWI). The interfacial properties were investigated using scanning electron microscopy (SEM).

EXPERIMENTAL Materials

The plain woven PP tapes produced from MH 418 homopolymer (PETKIM A. S., Izmir, Turkey) with a melt flow index (MFI, 2.16 kg, 230°C) of 4–6 g/10 min in RITAS (Gaziantep, Turkey) were used as reinforcing materials. The PP tape has a maximum tensile strength and percentage strain at break values of 94 ± 2 MPa, $15 \pm 1\%$, respectively. Co-PP (BorPure RD 208 CF) with a melt flow index (MFI, 2.16 kg, 230°C) of 8 g/10 min, was purchased from BOREALIS (Istanbul, Turkey). Different β nucleating agents can be used for the production of β -PP^[13,14].

Address correspondence to Mehmet Doğan, Department of Textile Engineering, Erciyes University, Kayseri 38039, Turkey. E-mail: mehmetd@erciyes.edu.tr

Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/lpte.

In this study, β -PP was produced with MH 418 using β -nucleant NJ-Star NU-100 (RIKA, UK) based on *N,N*-dicyclohexyl-naphthalene-2,6-dicarboxamide. Nezbedova et al. showed that the highest portion of β nucleation was obtained at a concentration of 0.1 wt.% NJ-Star NU-100^[15]. Thus, the concentration of the nucleant was kept at 0.1 wt.% for the production of β -PP films. The mixing of nucleant with PP was carried out with a counter rotating twin screw microextruder (15 ml microcompounder, DSM Xplore, Netherlands) at 100 rpm at 190°C for 3 min. The films produced from co-PP and β -PP were used as matrix material.

Production of Films and Composites

The films were produced by compression molding using laboratory hot press (GULNAR PLASTIK MAKINALARI, Istanbul, Turkey) at 190°C. The properties of films and woven PP tape are given in Table 1. According to Table 1, β -PP film has two crystalline phases (β and α) with α portion of 21.8%. The detailed study made by Menyhard et al. showed that NJ-Star NU-100 is not completely selective, and some α -phases are always detected at varying nucleant concentration^[16].

In the production of composites by film stacking method, 10 films and 9 reinforcing material were stacked into the stainless steel mold. Although it was intended to adjust the amount reinforcing material at constant ratio (30 wt.%), the resulting composites had varying reinforcing material content between 29 wt.% to 31 wt.% due to variation of film thickness. The actual compositions of all composites were listed in Table 2.

The composites with a thickness of 2 ± 0.1 mm were produced using same laboratory hot press with the production of films at constant pressure (4 MPa), holding time (120 s) and cooling time (90 s) with varying processing temperature. When β -PP film was used as matrix material, the processing temperatures were adjusted as just above (150°C) and around 10°C above the melting point of the relevant film. In the case of co-PP, composites were produced at three different temperatures (140, 150 and 160°C).

Characterization Methods

Static tensile tests were performed using a Shimadzu AG-X tensile testing machine (Japan) equipped with 50 kN load cell at room temperature according to ASTM D

TABLE 1
The properties of films and woven PP tape

	$T_{m(\text{onset})}$ (°C)*	$T_{m(\text{peak})}$ (°C)	Thickness (mm)
Co-PP film	122.4	139.2	0.12 ± 0.010
β -PP film	143.5	148.2 (β) – 165.6 (α)	0.13 ± 0.020
PP tape	155.8	165.4	0.08 ± 0.005

TABLE 2
The actual compositions of all PP composites

Sample	PP fabric amount (%)
co-PP	0.0
co-PP 140*	29.7
co-PP 150	29.2
co-PP 160	29.5
β -PP	0.0
β -PP 150	30.2
β -PP 160	30.8

*Numbers represents the consolidation temperature.

638 standard. Tension tests were conducted on rectangular samples ($7.4 \times 2 \times 80$ mm³) at a crosshead speed of 5 mm/min. DMA experiments was carried out using Perkin Elmer DMA 8000 (England) in dual cantilever bending mode at a frequency of 1 Hz to determine elastic modulus of the composites.

The test was carried out in the temperature sweep mode from –80 to 120°C at a heating rate of 5°C/min. IFWI tests were performed on Fractovis plus impact tester machine (Ceast, Italy) with the following settings: maximal energy of 22.7 J; diameter of dart of 20 mm; diameter of support rig of 40 mm. Tests were conducted on a square specimens (80×80 mm²) at room temperature. The morphology of cut surface of the specimens was inspected in a SEM (LEO 440 computer controlled digital, 20 kV, USA) after sputtering with Au/Pd alloy.

RESULTS AND DISCUSSION

Composite Morphology

SEM analyses have been performed in order to characterize the effects of consolidation temperature on the morphology of cut surfaces of all-PP composites. Figure 1 shows the SEM images of these samples at magnification of 100 $\times$. Although the voids are evident for both matrix types due to poor wetting of PP fabric at low consolidation temperature, which is just above matrix melting temperature (140°C for co-PP and 150°C for β -PP), the larger voids can easily be observed from the cut surface of β -PP 150. The unmelted α -crystalline phase at 150°C further deteriorates wetting of PP fabric and causes the formation of larger voids. As consolidation temperature increases, the surface of reinforcing material softens and the melt viscosity of the matrix material reduces. The matrix material integrates with reinforcing material with the application of pressure and well compacted layer-by-layer composite structure is obtained.

Tensile Testing

The typical stress-strain curves and the tensile properties of all-PP composites consolidated at different temperatures

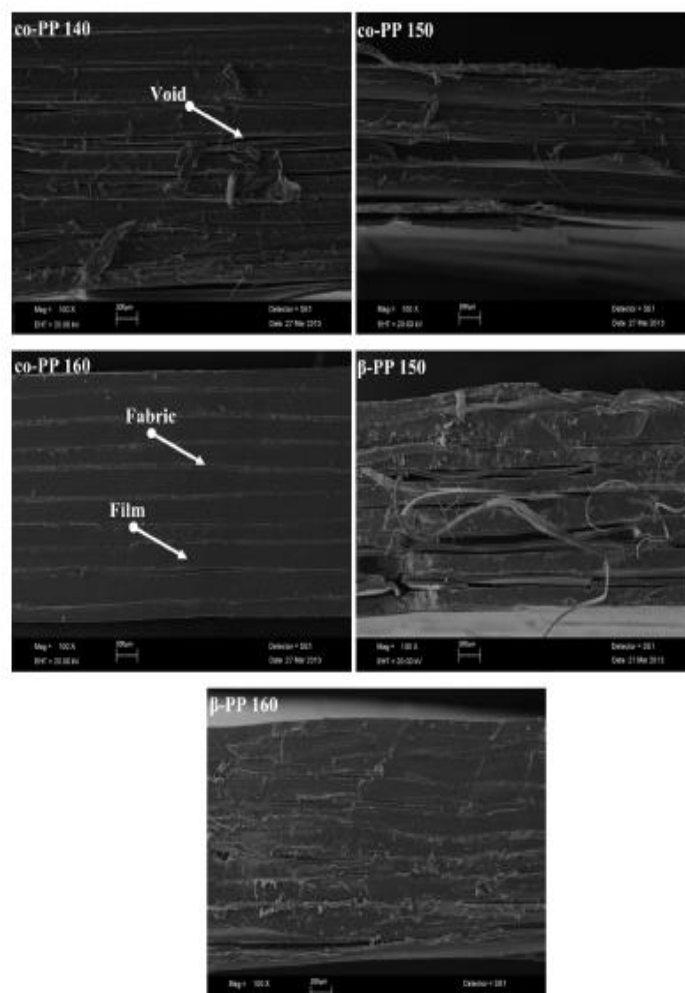


FIG. 1. SEM images of cut surfaces of all PP composites.

are shown in Figure 2 and Table 3, respectively. Pristine β -PP and co-PP have lower tensile stress and Young's modulus and higher percentage strain values than those of the relevant composites. The pop in event characterized by load drops prior to F_{max} is seen at different locations in stress-strain curves of β -PP based composites for both consolidation temperatures due to the delamination arising from poor adhesion.^[4,17]

It is thought that the poor adhesion arises from the unmelted or partially melted α -crystalline phase. When the consolidation temperature increases to 160°C, the pop in event seen at larger elongations near the maximum stress due to the better adhesion. The tensile strength of β -PP composites consolidated at 150°C and 160°C increases 50% and 88% with respect to pristine β -PP, respectively.

Percentage strain at break values decreases with the increasing consolidation temperature for both matrix types. The tensile strength of co-PP composites consolidated at 140, 150 and 160°C increases 104, 133 and 107% with respect to pristine co-PP, respectively. The reduction at tensile strength of co-PP-based composite consolidated at 160°C may be due to molecular relaxation and partial melting of reinforcing material^[4,18]. For both matrix types maximum tensile strength is achieved at consolidation temperature of 10°C above the melting point of relevant matrix material.

IFWI Test

The energy absorbing capacity of the all-PP composites and related matrix materials was examined with the IFWI

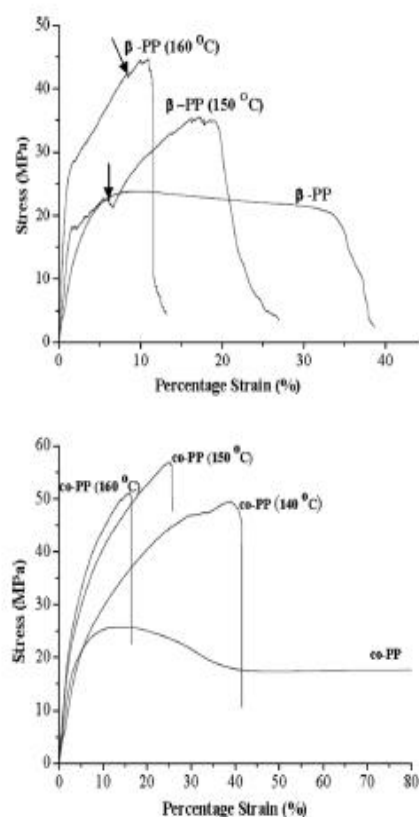


FIG. 2. Typical stress strain curves of all-PP composites.

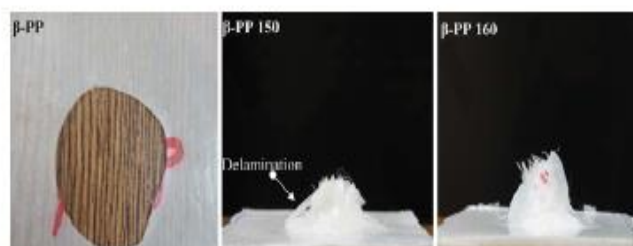
test. The photographs taken from IFWI-tested β -PP and co-PP-based specimens are shown in Figures 3 and 4. Both matrix materials fail in brittle manner. Typical force-time curves of all-PP composites are shown in Figure 5. β -PP-based composites have higher perforation energy than co-PP-based ones. It was stated in a previous study made by Barany et al. that energy dissipation occurring via delamination during test increases the perforation energy^[19]. As stated before, α crystalline structure in β -PP reduces the adhesion and favors the delamination during test. For both matrix types, the lower the consolidation temperature, the higher the perforation energy is obtained, for the same reason.

Dynamic Mechanical Analysis

The storage modulus (E') of composites as a function of temperature at 1 Hz is given in Figure 6. The incorporation of PP fabric increases the E' of both matrix materials, regardless of consolidation temperature due to the highly oriented crystals and polymer chains in the stretching direction of tape. The trend is not clear at the higher temperature range. The storage modulus of β -PP-based composites increases with increasing consolidation temperature, whereas the storage modulus of co-PP-based composites increases with increasing consolidation temperature up to 160°C. The partial melting of PP fiber causes reduction at the storage modulus when the consolidation temperature reaches at 160°C.

TABLE 3
The tensile properties of β -PP- and co-PP-based composites

Sample code	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break (%)	Tensile modulus (GPa)
β -PP	23.5 ± 1.5	39.2 ± 2	0.6 ± 0.1
β -PP-150	35.3 ± 3.8	26.5 ± 2.4	1.3 ± 0.2
β -PP-160	44.2 ± 4.4	13.1 ± 1.3	1.6 ± 0.1
co-PP	24.2 ± 1.2	500 ± 50	0.7 ± 0.1
co-PP-140	49.55 ± 0.2	41.5 ± 3.8	0.8 ± 0.2
co-PP-150	56.5 ± 2.5	25.8 ± 2.3	1.2 ± 0.1
co-PP-160	50.2 ± 3.8	16.5 ± 1.5	1.3 ± 0.1

FIG. 3. The photographs taken from IFWI tested β -PP based composites.

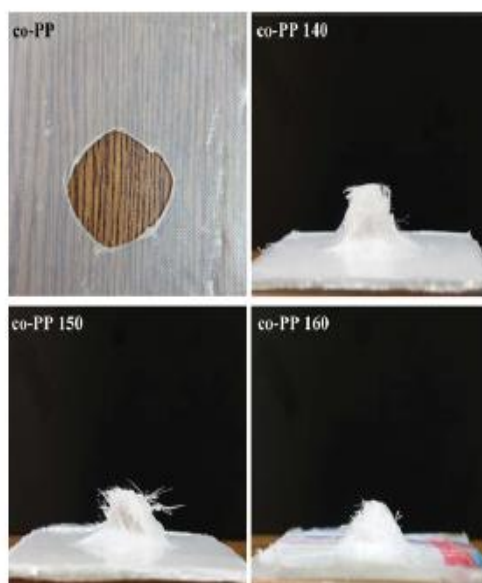


FIG. 4. The photographs taken from IFWI tested co-PP based composites.

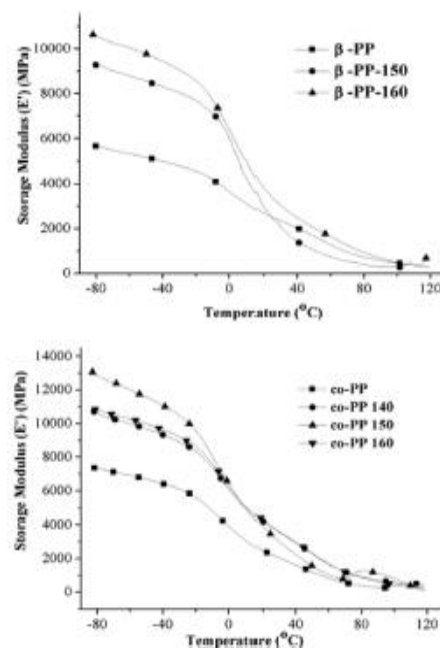


FIG. 6. Dynamic mechanical analyses of all-PP composites.

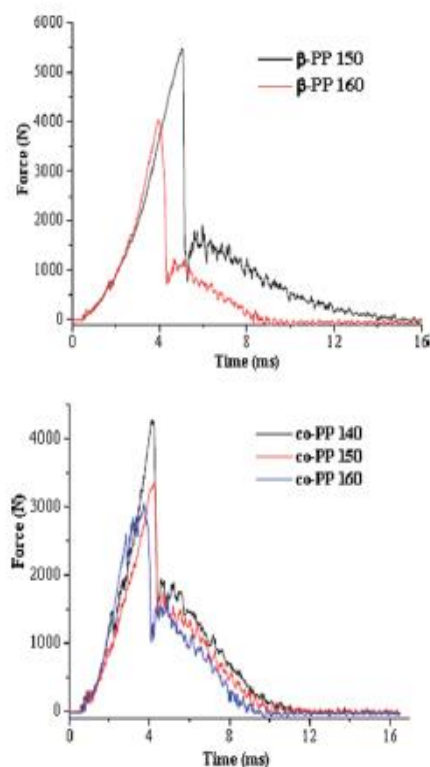


FIG. 5. Typical force-time curves of all-PP composites.

CONCLUSION

All-PP composites were produced by the film stacking method using two different matrix types at various consolidation temperatures. The consolidation quality of composites was studied on cut cross-sections using SEM. The mechanical properties of composites were characterized by performing tensile, DMA and IFWI tests. According to SEM results, the adhesion between the matrix and reinforcing material increases with increasing consolidation temperature. The α -crystalline structure in the β -PP film further deteriorates the adhesion. According to tensile test results, maximum tensile strength is achieved at consolidation temperature of 10°C above the melting point of relevant matrix materials. According to the IFWI test, impact strength of the composites reduces with increasing consolidation temperature. The β -PP-based composites have higher impact strength than co-PP-based ones due to poor adhesion, which favors the delamination during testing.

FUNDING

This work was supported by Erciyes University Scientific Research Unit under grant no BAP-FBA-12-3896.

REFERENCES

1. Kmetty, A.; Barany, T.; Karger-Kocsis, J. Self-reinforced polymeric materials: A review. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 1288–1310.
2. Matabola, K.P.; De Vries, A.R.; Moolman, F.S.; Luyt, A.S. Single polymer composites: A review. *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 6213–6222.

3. Gao, C.; Yu, L.; Liu, H.; Chen, L. Development of self reinforced polymer composites. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *37*, 767–780.
4. Izer, A.; Barany, T.; Varga, T. Development of woven fabric reinforced all-polypropylene composites with beta nucleated homo- and copolymer matrices. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 2185–2192.
5. Housyar, S.; Shanks, R.A.; Hodzic, A. Influence of different woven geometry in poly(propylene) woven composites. *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, *290*, 45–52.
6. Lacroix, F.V.; Loos, J.; Schulte, K. Morphological investigations of polyethylene fibre reinforced polyethylene. *Polymer* **1999**, *40*, 843–847.
7. Wu, C.M.; Chang, C.Y.; Wang, C.C.; Lin, C.Y. Optimum consolidation of all polyester woven fabric reinforced composite laminates by film stacking. *Polym. Compos.* **2012**, *33*, 245–252.
8. Bhattacharyya, D.; Maitrot, P.; Fakirov, S. Polyamide 6 single polymer composites. *Express. Polym. Lett.* **2009**, *3*, 525–532.
9. Pegoretti, A.; Zanolli, A.; Migliaresi, C. Preparation and tensile mechanical properties of unidirectional liquid crystalline single polymer composites. *Compos. Sci. Technol.* **2006**, *66*, 1970–1979.
10. Li, R.; Yao, D. Preparation of single poly(lactic acid) composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*, 2909–2916.
11. Housyar, S.; Shanks, R.A.; Hodzic, A. Tensile creep behaviour of polypropylene fibre reinforced polypropylene composites. *Polym. Test.* **2005**, *24*, 257–264.
12. Abraham, T.N.; Wanjale, S.D.; Barany, T.; Karger-Kocsis, J. Tensile mechanical and perforation impact behavior of all-PP composites containing random PP copolymer as matrix and stretched PP homopolymer as reinforcement: effect of β nucleation of the matrix. *Compos. Pt. A-Appl. S* **2009**, *40*, 662–668.
13. Zhang, J.; Zhang, L.; Liu, H.; Liu, F.; Guo, C. Study of micro-injection moulding: factors affecting the content of the β -phase in isotactic polypropylene with β -nucleating agent. *Polym.-Plast. Technol.* **2012**, *51*, 1032–1037.
14. Shi, Y.; Dou, Q. Crystallization, mechanical properties and heat resistance of β -nucleated isotactic polypropylene. *Polym.-Plast. Technol.* **2012**, *51*, 1024–1031.
15. Nezbedova, E.; Pospisil, V.; Bohaty, P.; Vlach, B. Fracture behaviour of β -polypropylene as a function of processing conditions. *Macromol. Symp.* **2001**, *170*, 349–357.
16. Menyhard, A.; Varga, J.; Molnar, G. Comparison of different-nucleators for isotactic polypropylene, characterisation by DSC and temperature-modulated DSC (TMDSC) measurements. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, *83*, 625–630.
17. Romhany, G.; Barany, T.; Czigan, T.; Karger-Kocsis, J. Fracture and failure behavior of fabric reinforced all-poly(propylene) composites (Curv[®]). *Polym. Adv. Technol.* **2007**, *18*, 90–96.
18. Hine, P.J.; Olley, R.H.; Ward, I.M. The use of interleaved films for optimising the production and properties of hot compacted, self reinforced polymer composites. *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 1413–1421.
19. Barany, T.; Karger-Kocsis, J.; Czigan, T. Development and characterization of self reinforced poly(propylene) composites: carded mat reinforcement. *Polym. Adv. Technol.* **2006**, *17*, 818–824.