

POLİVİNİLASETAT (PVAc) EMULSİYON KOMPOZİTLERİNİN MEKANİK VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ

Recep ÇAKIR^{*} , Mustafa ÖKSÜZ,^{}**

^{*}Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği A.B.D, 10145, Kampus, Balıkesir, Türkiye.

^{**}Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34722 Göztepe İstanbul, Türkiye.

recepçakir@bau.edu.tr, muoksuz@gmail.com

(Geliş/Received: 20.10.2010; Kabul/Accepted: 11.05.2012)

ÖZET

Bu çalışmada homopolimer ve kopolimer PVAc içerisinde farklı boyutlarda kalsiyum karbonat (CaCO_3) karıştırılarak özellikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır. Homopolimer ve kopolimer emülsiyon kompozitlerin özellikleri dolgu maddesi miktarına bağlı olarak değişmiştir. Dolgu maddesi % 30'a kadar özelliklerde homopolimer emülsiyonlarında çekme mukavemetlerini yükseltmiştir. % 40'dan daha fazla kalsit dolgu maddesi kompozitlerin mekanik özelliklerini azaltıcı etki yapmıştır. Kompozitlerin mekanik özellikleri incelendiğinde, PVAc matris ve dolgu maddesi ve oranlarına bağlı olarak mekanik özelliklerin, karışımların oranı ve yaşlandırma süresi ve sıcaklığına bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. Çekme testlerinde yaşlandırma süresi ve sıcaklığına bağlı olarak mukavemet ve % uzamalarda genel artışlar olmuştur. Karışımlarda özellikle küçük partikül boyutuna sahip dolgu içermesi durumunda daha iyi bağlanma meydana gelmiştir. Özellikle dolgu maddesinin 3 mikron olması durumunda daha iyi karışma gözlenmiş ve daha iyi mekanik özellikler meydana gelmiştir.

Anahtar kelimeler: Polivinilasetat (PVAc), emülsiyon, kompozit, mekanik özellikler.

MECHANICAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF POLYVINYLACETATE (PVAc) EMULSION COMPOSITES

ABSTRACT

In this study, PVAc homopolymer and copolymer properties in the improvement of different sizes were mixed with calcium carbonate (CaCO_3). Homopolymer and copolymer emulsion properties of composites with filler ratio has changed. Tensile strength were increased when the filler content was 30 %. After 40 % filler content the mechanical properties of composites were decreased gradually. The mechanical properties of composites are examined, depending on the percentage PVAc matrix and the filler material and mechanical properties, depending on the mixture ratio and the aging time and temperature were varied. Tensile test were examined and the aging time and temperature depending on the strength and % elongation generally increased. Especially in the case of a mixture containing small particle size filler has a better binding occurred. The mechanical properties of composites better with filler material size 3 microns and observed good mixing.

Keywords: Poly vinyl acetate, emulsion, composite, mechanical properties.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Kompozit malzemeler nispeten yeni bir alan olup, mevcut konvansiyonel malzemelerin tek başlarına teknoloji karşısında belli ihtiyaçlara cevap veremez hale gelmesi ile başlamış ve o zamandan beri de bu malzemelerin üretimi ve mekanik özellikleri üzerine

araştırma ve geliştirme faaliyetleri genişleyerek devam etmektedir [1]. Bu gelişmeler için tahrik edici güç malzemelerde yüksek dayanım/yoğunluk ve yüksek elastik modülü/yoğunluk oranı elde etmek olmuştur. Bu malzemeler belirli uygulama alanları için üstün mekanik ve fiziksel özellikler elde etmek amacıyla belli spesifik konfigürasyonda değişik

fazdaki malzemelerin bir araya getirilmesi ile oluşan malzemeler olduklarından çok fazlı malzeme olarak da adlandırılırlar [1-2]. Kompozit malzemelerin üretilmesi ile yüksek dayanım, yüksek rijitlik, yüksek yorulma dayanımı, mükemmel aşınma direnci, yüksek sıcaklık kapasitesi, iyi korozyon direnci, iyi termal ve ısı iletkenliği, düşük ağırlık ve estetik görünüm sağlanabilmektedir [1]. Kompozitler içinde polimer ve polimer kompozitler tüm dünyada önemi hızla artan malzemelerdir. Yüksek mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle endüstride çok geniş uygulama alanlarına sahiptirler. Polimerler çok değişik özelliklere sahip olmalarına rağmen tek başlarına kendilerinden beklenen görevleri tam olarak yerine getirememektedirler. Bundan dolayı çok değişik maddelerle mutlaka desteklenmeleri gerekmektedir [3,4]. Plastiğin çatlama dayanımı ve çatlamaların önlenmesi özellikleri elyaf ve dolgu maddeleri kullanılarak artırılabilir [5]. Agbossou ve arkadaşları, %10 ve % 40 hacimce cam elyaf takviyeli epoksi reçineli kompozit malzemelerde çekme özellikleri üzerinde uzama oranının ve faz yapısının etkilerini araştırdıkları çalışmada, PVAc kaplı elyaflar kullanmışlardır. Çalışmada bu malzemelerin oda sıcaklığında yüklem altında gevrek özellik sergilediklerini bulmuşlardır [6]. Richard, PVA ile sağlamlaştırdığı PVAc lateksten elde ettiği polimer filmlerin dinamik termomekanik özelliklerini araştırdığı çalışmada, filmlerin ısı işlem sonrasında dinamik mekanik özelliklerinde değişimler gösterdiğini tespit etmiştir. Isıl işlem süresince fazların yeniden düzenlenmesi sonucu, filmlerdeki PVA matrisin bağlanabilirliğini güçlü bir şekilde geliştirdiğini ortaya çıkarmıştır [7]. Ekincioğlu ve arkadaşları, farklı hidroliz derecelerine sahip polivinil alkol asetat (PVAc) kopolimerleri kullanılarak 3 farklı yöntemle üretilen çimento-polimer kompozitlerinin su etkisi altındaki davranışlarını inceledikleri çalışmada polimerin hidroliz derecesi % 90'ın üzerine çıktığında üretimin zorlaştığını, üretilebilen kompozitlerin dayanımlarının su etkisi altında diğerlerine göre daha yüksek düşüşler olduğunu bulmuşlardır [8]. Rimez ve arkadaşları, etilen vinil asetat ve polivinil asetat kopolimerlerin termal analizler ile termal bozunma mekanizmalarını araştırmışlardır. 300 °C ve 400 °C arasında asetik asit çıktığını, yüksek doymamış kalıntıların ayrıldığını tespit etmişlerdir [9]. Fernandez ve arkadaşları, termal özellikleri ve ekonomikliğini nedeniyle saf magnezyum hidroksiti Mg(OH)₂ alev geciktirici olarak vinilasetat içeriği % 28 olan poli(etilen-ko-vinilasetat) (EVA) matris içine dolgu olarak çalışmışlardır. Çekme test sonuçları uygun katkı ve dolgularla kompozitlerin yüzey davranışlarının yüksek yüklemelerde mekanik özelliklerinin geliştiğini göstermiştir [10]. Agoudjil ve arkadaşları, iletken ve iletken olmayan polimerik kompozitlerin reolojik, termal ve elektriksel davranışlarını araştırmışlardır. Matris olarak etilen vinil asetat (EVA), dolgu olarak cam ve gümüş kaplı cam partiküller kullanarak kompozitleri farklı yoğunluklarda ve farklı küre büyüklüklerinde (47 µm, 36 µm, 14 µm) hazırlamışlardır. Bütün kompozitlerde ağ yapısı oluşumunun termal ve reolojik davranışlarda büyük bir etkisi olduğu bulunmuştur. Kompozitlerin

elektriksel iletken olduklarında termal geçiş özellikleri kısa sürede çok hızlı bir artış gösterdiği tespit edilmiştir [11]. Gad, poli(etilen-ko-vinil asetat)/kil kompozitleri solventle karışım hazırlayarak termal ve mekanik özellikler üzerinde elektron ışınlama etkisini araştırmıştır. Çekme dayanımı sürekli olarak elektron demeti ışınlama dozunun 200 kGy değerine kadar artmasıyla arttığı, dozdaki daha fazla artışla azaldığı, benzer olarak kil oranını % 50 değerine kadar artışla arttığı, kil oranındaki daha fazla artışla azaldığı tespit edilmiştir. Sertlik, kil oranının ve ışın dozunun artmasıyla artış göstermiştir. Mekanik ve termal özelliklerdeki gelişmelerin radyasyonun çapraz bağları teşvik etmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir [12].

Bu çalışmada, PVAc/mineral dolgu (kalsit) ve katkı maddelerinden oluşan kompozitin mekanik özellikleri (çekme, uzama, bağ mukavemetleri, morfolojik özellikler) dolgu oranına ve plastifiyan miktarlarına bağlı olarak incelenmiştir.

2. MALZEME VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

Polivinil asetat emülsiyon kompozitlerinin hazırlanmasında; matris malzemesi olarak vinil asetat homopolimer ve vinil asetat kopolimer, dolgu maddesi olarak 3 ve 30 mikron partikül dağılımına sahip kalsiyum karbonat (CaCO₃), karışımlarda esneklik etkisi sağlamak amacıyla dibütil ftalat homopolimer kullanılmıştır. Film üretim esnasında gözenekleşmeyi önlemek için emülsiyon halinde köpük kesici, karışımlarda kullanılmıştır. Karışımlar oda sıcaklığında RW 20 Janke&Kunkel markalı bir karıştırıcı kullanılarak 20 dakika süre ile 2000 devir/dakika karıştırılarak homojen bir şekilde dağıtım gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada kullanılmak üzere 4 seri malzeme hazırlanmıştır. Bu karışımlar sırasıyla aşağıda verilen Tablo 1-2-3-4' deki gibidir.

Çalışmada hazırlanan numunelerin çekme özellikleri (ISO 527.2) oda sıcaklığında ve 25 mm/dakikalık hızda Zwick Z010 universal çekme cihazında gerçekleştirilmiştir. Testler yapılırken film numunelerin cihazın çeneleri arasındaki ezilip hasar görmesini önlemek için sıkıştırıcı çeneler PVC elastik bantlarla kaplanmıştır. Numuneler yaşlandırma testleri için Binder 115 marka fırında 75 °C de 1 gün, 1 hafta ve 2 hafta olarak bekletilmiştir. Numuneler UV yaşlandırma testleri için UV kabininde 300 W'lik Philips lamba altında 1 gün, 1 hafta ve 2 hafta olarak bekletilmiştir. 35 adet olarak hazırlanan test numunelerinden 5 tanesi oda sıcaklığında (25 °C'de) teste tabi tutulmuştur. Geri kalan numunelerden; 5 tanesi 75 °C de 1 gün, 5 tanesi 7 gün ve 5 tanesi 15 gün ısı yaşlandırmaya; diğer 15 numunelerin her bir beş tanesi UV yaşlandırmaya 1 gün, 7 gün ve 15 gün teste tabi tutulmuştur. Ayrıca hazırlanan emülsiyon film kompozitlerinin yırtılma ve bağ mukavemetleri incelenerek sonuçlar ortaya konulmuş ve değerlendirmeler buna göre yapılmıştır.

Tablo 1. PVAc (Homopolimer) Kompozit Karışımı (kalsit 3µm) (PVAc (Homopolymer) Composite Mixture (calcite 3 µm))

MALZEMELER					
Numune No	Vinil Asetat Homopolimer (ph 8-9)	Kalsit (3 µm)	Dibütil Ftalat (DBF)	Köpük Kesici	Toplam
1.1	270 g	30 g (%10)	5g	1g	306 g
1.2	240 g	60 g (%20)	5 g	1 g	306 g
1.3	210 g	90 g (%30)	5 g	1 g	306 g
1.4	180 g	120 g (%40)	5 g	1 g	306 g
1.5	125 g	125 g (%50)	5 g	1 g	256 g
1.6	100 g	150 g (%60)	5 g	1 g	256 g
1.7	75 g	175 g (%70)	5 g	1 g	256 g

Tablo 2. PVAc (Homopolimer) Kompozit Karışımı (kalsit 30µm) (PVAc (Homopolymer) Composite Mixture (calcite 30 µm))

MALZEMELER					
Numune No	Vinil Asetat Homopolimer (ph 8-9)	Kalsit (30 µm)	Dibütil Ftalat	Köpük Kesici	Toplam
2.1	270 g	30 g (%10)	5g	1g	306 g
2.2	240 g	60 g (%20)	5 g	1 g	306 g
2.3	210 g	90 g (%30)	5 g	1 g	306 g
2.4	180 g	120 g (%40)	5 g	1 g	306 g
2.5	125 g	125 g (%50)	5 g	1 g	256 g
2.6	100 g	150 g (%60)	5 g	1 g	256 g
2.7	75 g	175 g (%70)	5 g	1 g	256 g

Tablo 3. PVAc (Kopolimer) Kompozit Karışımı (kalsit 3 µm) (PVAc (Copolymer) Composite Mixture (calcite 3 µm))

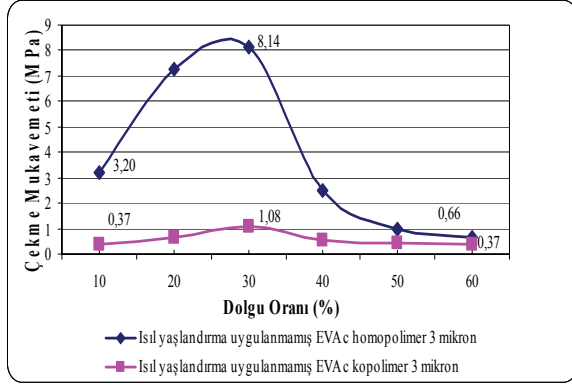
MALZEME				
Numune No	Vinil Asetat Kopolimer (ph 4-5)	Kalsit (3 µm)	Köpük Kesici	Toplam
3.1	270 g	30 g (%10)	1g	301 g
3.2	240 g	60 g (%20)	1 g	301 g
3.3	210 g	90 g (%30)	1 g	301 g
3.4	180 g	120 g (%40)	1 g	301 g
3.5	125 g	125 g (%50)	1 g	251 g
3.6	100 g	150 g (%60)	1 g	251 g
3.7	75 g	175 g (%70)	1 g	251 g

Tablo 4. PVAc (Kopolimer) Kompozit Karışımı (kalsit 30 µm) (PVAc (Copolymer) Composite Mixture (calcite 30 µm))

MALZEME				
Numune No	Vinil Asetat Kopolimer (ph 4-5)	Kalsit (30 µm)	Köpük Kesici	Toplam
4.1	270 g	30 g (%10)	1g	301 g
4.2	240 g	60 g (%20)	1 g	301 g
4.3	210 g	90 g (%30)	1 g	301 g
4.4	180 g	120 g (%40)	1 g	301 g
4.5	125 g	125 g (%50)	1 g	251 g
4.6	100 g	150 g (%60)	1 g	25 g
4.7	75 g	175 g (%70)	1 g	251 g

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Emülsiyon kompozitlerinin çekme mukavemetleri Şekil 1–2’de verilmiştir. Şekillerden de görülebileceği gibi emülsiyon kompozitlerinin mekanik özellikleri (çekme mukavemetleri) kompozit yapının bileşenleri ve oranlarına bağlı olarak değişmiştir.

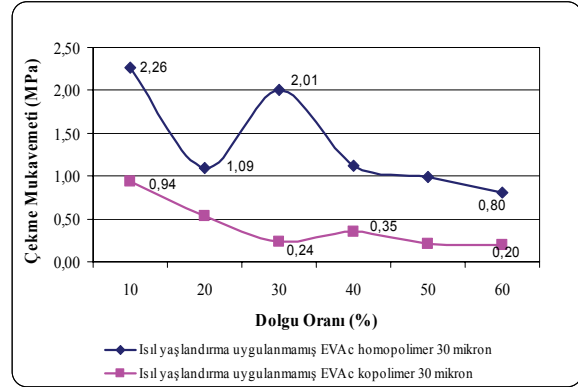


Şekil 1. Isıl yaşlandırma uygulanmamış EVAc homopolimer ve kopolimer emülsiyon kompozitinin dolgu içeriğine göre çekme mukavemeti (dolgu maddesi boyutu 3 μm) (Tensile strength of heat aging is not application of the EVAc homopolymer and copolymer emulsion composite according to filler content (filler size 3 μm))

Şekil 1’de görüleceği üzere partikül boyut dağılımının 3 mikron olması durumunda çekme mukavemeti kalsit dolgu oranına bağlı olarak % 25’e kadar yükselme göstermekte iken % 30’dan fazla olması durumunda çekme mukavemetinde azalma meydana gelmektedir. Özellikle % 40 oranındaki dolgu maddesi çekme mukavemetinde çok bariz şekilde düşürmüştür. Şekil 15 ve Şekil 16’da verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, kopolimer numunelerde dolgu maddesi oranının az olması ile birlikte nispeten daha iyi bir dağılım sağladığı ancak buna rağmen çekme mukavemetlerinde ise tam tersine azalma meydana geldiği, partikül boyutu küçük olan numunelerde (homopolimer) daha iyi tutunma nedeni ile daha yüksek adhezyon sonucu daha iyi özellikler elde edildiği ortaya çıkmıştır.

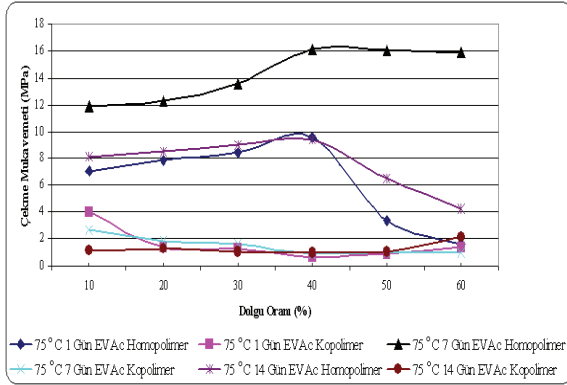
Şekil 2’de kalsitin 30 μm olması durumunda önce bir düşme sonrasında (% 30) yükselme gerçekleşmekte iken daha sonrası oranlarda azalma gerçekleşmiştir. Bu durumda kalsit partikül boyutunun çekme mukavemeti üzerindeki etkisinin önemli olduğu, bununla gerek homojen dağılım ve gerekse de iyi adhezyondan kaynaklandığını düşündürmektedir. Yüksek adhezyon daha yüksek mekanik özellikler ortaya koyar [13]. Matrisi kopolimer olan EVAc kompozitlerinin kalsit partikül boyutuna bağlı olarak mukavemetleri incelendiğinde; homopolimer EVAc numunelerinde olduğu gibi bu numunelerde de 3 μm dolgu maddesinin kullanıldığı karışımlarda mukavemetlerdeki seyir benzerlikler sergilemiştir. Ancak çekme mukavemetleri homopolimer karışımlara göre daha düşük olmaktadır. 3 mikrona % 30’a kadar çekme mukavemeti yükselirken, 30

mikronluk karışımlarda sürekli azalma olması yapıda (3 mikrona göre) daha az adhezyon olduğunu düşündürmektedir.

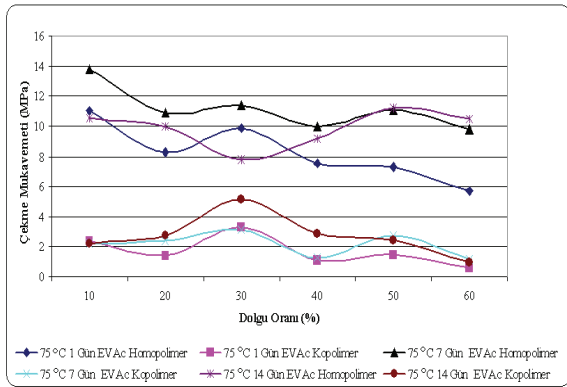


Şekil 2. Isıl yaşlandırma uygulanmamış EVAc homopolimer ve kopolimer emülsiyon kompozitinin dolgu içeriğine göre çekme mukavemeti (dolgu maddesi boyutu 30 μm) (Tensile strength of heat aging is not application of the EVAc homopolymer and copolymer emulsion composite according to filler content (filler size 30 μm))

Şekil 3’de görüleceği üzere yaşlandırma sürelerine bağlı olarak çekme mukavemetlerinde düşme söz konusudur. Ancak dolgu maddesi 3 mikron homopolimer karışımlarda % 40 dolgu maddesine kadar çekme mukavemetinde yükselme kendini göstermektedir. Bu durumun her ne kadar tespit edilmediyse de yapının çok azda olsa çapraz bağlanma oluşturduğunu düşündürmektedir. Aksi halde ısıl yaşlandırma genel olarak polimerlerde degradasyon sonucu özelliklerde düşmeye neden olabilmektedir [13]. Yedi gün ısıl yaşlandırma uygulanmış numunelerin çekme mukavemetleri incelendiğinde yaşlandırma sıcaklığı ve yaşlandırma süresine bağlı olarak 3 mikron dolgu maddesi içeren homopolimer kompozitlerin mukavemetlerinde yükselme olduğu görülmektedir. Bir günlük ısıl yaşlandırma ile kıyaslandığında çekme mukavemetleri sürekli yükselmektedir. Yaşlandırma sıcaklığı ve yaşlandırma süresine bağlı olarak 3 mikron dolgu maddesi içeren kopolimer kompozitlerin mukavemetlerinde düşme kendini bariz şekilde göstermektedir. Homopolimer karışımlarla kıyaslandığında buradaki düşmeye moleküllerin ısıl bozulmasının neden olduğu düşünülmektedir. 14 gün ısıl yaşlandırma uygulanmış numunelerin çekme mukavemetleri incelendiğinde daha önceki karışım kompozitlerde olduğu gibi burada yaşlandırma sıcaklığı ve yaşlandırma süresine bağlı olarak 3 ve 30 mikronluk karışımlarda farklı sonuçlar kendini göstermiştir. 3 mikronluk homopolimer karışımlarda çekme mukavemetinde % 40’a kadar yükselmiştir. Genel olarak % 40’dan sonra çekme mukavemetinde azalmaların dolgu maddelerinin etkili rol oynadığı açıktır. Çünkü bu tür kompozitlerde kuvvetleri matris maddesi olan homopolimer ya da kopolimer taşımaktadır. Bu nedenle dolgu maddesi matrisin molekülleri arasındaki adhezyonu veya moleküller arasında bağı azalttığı için mukavemetler azalmıştır.



Şekil 3. 75 °C 1 gün-7 gün-14 gün ısıl yaşlandırılmış EVAc homopolimer ve kopolimer emülsiyon kompozitinin dolgu içeriğine göre çekme mukavemeti (dolgu maddesi boyutu 3 µm) (Tensile strenght of 75 °C 1 day-7 days -14 days heat aged of the EVAc homopolymer and copolymer emulsion composite according to filler content (filler size 3 µm))

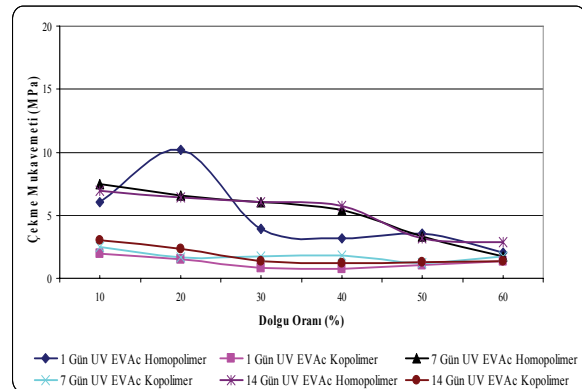


Şekil 4. 75 °C 1 gün-7 gün-14 gün ısıl yaşlandırılmış EVAc homopolimer ve kopolimer emülsiyon kompozitinin dolgu içeriğine göre çekme mukavemeti (dolgu maddesi boyutu 30 µm) (Tensile strenght of 75 °C 1 day-7 days -14 days heat aged of the EVAc homopolymer and copolymer emulsion composite according to filler content (filler size 30 µm))

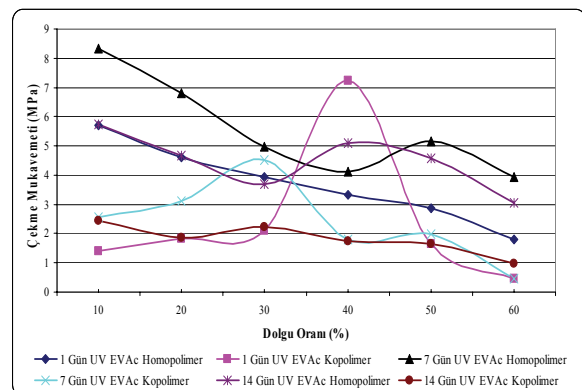
Şekil 4'de 30 mikronluk emülsiyon kompozitinde dolgu oranı arttıkça mukavemet düşmektedir. Bu durumda gerek degradasyon gerekse adezyonun zayıflığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4'de görülebileceği gibi azalmalar kendini bariz bir şekilde göstermektedir. Ancak dolgu malzemesi 30 mikron olan homopolimer karışımlarda çekme mukavemetleri önce azalma sonra biraz artıp tekrar azalma davranışı göstermiştir. Bunun degradasyondan olmadığı burada dolgu maddelerinin partikül büyüklüğünün moleküler yönlenmeyi sağlayamadığını düşündürmektedir. Ancak buna rağmen bir günlük ısıl yaşlandırmaya rağmen çekme mukavemetleri daha yüksektir. 14 gün ısıl yaşlandırma uygulanmış numunelerin çekme mukavemetleri incelendiğinde genel olarak 30 mikronluk dolgu maddesi içeren emülsiyon kompozitlerinin özelliklerinin daha düşük olduğu kendini göstermektedir. Şekil 3'de görüleceği üzere kopolimer emülsiyon kompozitlerinde 3 mikronluk

dolgu maddeleri kompozitlerin çekme mukavemetlerinde genel bir yükselme sağlamıştır. 30 mikrona ise Şekil 4'de görüldüğü üzere çekme mukavemeti % 30' dan sonra düşmüştür. %50 dolgu oranında bir kısım artışlar olmuştur. Ancak bu artışlar %30'daki değeri geçememiş ve sonra yine düşmüştür.

Homopolimer ve kopolimer emülsiyon kompozitlerinin UV yaşlandırma sonuçları Şekil 5 – 6'daki gibidir. 1 gün UV yaşlandırmaya maruz kalan 3 ve 30 mikron partikül boyutuna sahip dolgu maddeleri içeren homopolimer ve kopolimerlerin çekme mukavemetleri genel olarak azalmıştır. İçerisindeki dolgu maddesi büyüklüğü 3 mikron olan numunelerde çekme mukavemeti azalan bir seyir göstermiştir. Çekme mukavemetleri aynı numunelerin ısıl işlem uygulanmamış numuneleri ile kıyaslandığında çekme mukavemetlerinin daha yüksek olduğu gayet açıktır. Bu durum kompozit yapıda UV etkisi ile azda olsa çapraz bağlanmanın etkili olduğunu düşündürmektedir.

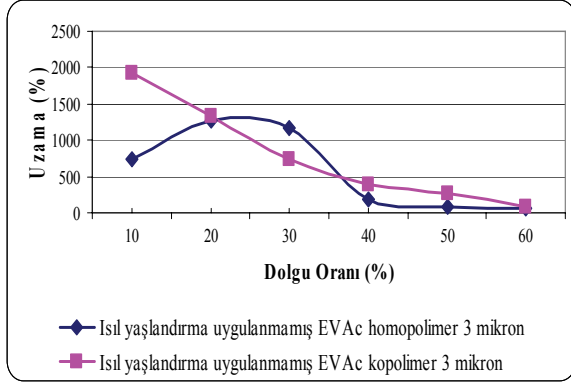


Şekil 5. 1 gün-7 gün-14 gün UV testi uygulanmış EVAc homopolimer ve kopolimer emülsiyon kompozitinin dolgu içeriğine göre çekme mukavemeti (dolgu maddesi boyutu 3 µm) (Tensile strenght of 1 day-7 days -14 days UV test applied of the EVAc homopolymer and copolymer emulsion composite according to filler content (filler size 3 µm))



Şekil 6. 1 gün-7 gün-14 gün UV testi uygulanmış EVAc homopolimer ve kopolimer emülsiyon kompozitinin dolgu içeriğine göre çekme mukavemeti (dolgu maddesi boyutu 30 µm) (Tensile strenght of 1 day-7 days -14 days UV test applied of the EVAc homopolymer and copolymer emulsion composite according to filler content (filler size 30 µm))

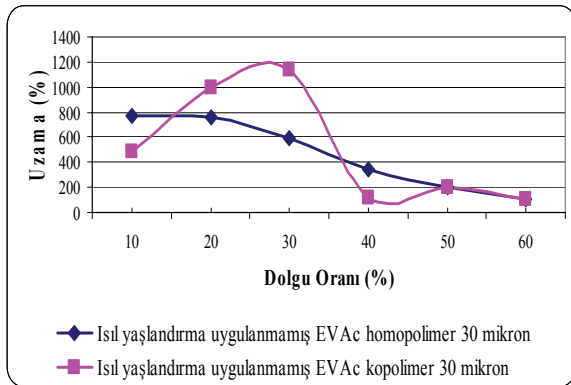
Emülsiyon kompozitlerinin % uzama davranışları Şekil 7-12'deki gibidir. Şekillerden de görülebileceği gibi emülsiyon kompozitlerinin % uzama davranışları çekme mukavemetlerinde olduğu gibi dolgu malzemesi partikül boyutu ve oranına bağlı olarak değişmiştir.



Şekil 7. Isıl yaşlandırma uygulanmamış EVAc homopolimer ve kopolimer emülsiyon kompozitinin dolgu içeriğine göre % Uzaması (dolgu maddesi boyutu 3 µm) (% Elongation of heat aging is not application of the EVAc homopolymer and copolymer emulsion composite according to filler content (filler size 3 µm))

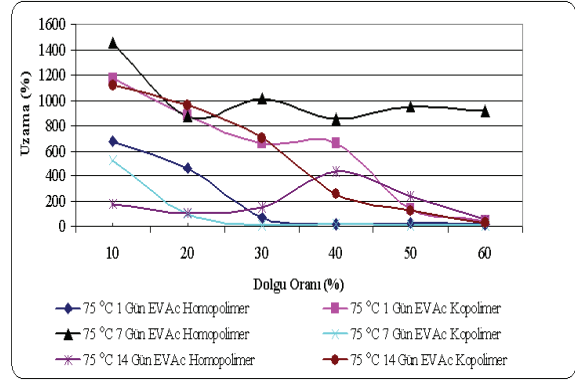
Şekil 7 ve 8'de görüleceği üzere homopolimer kompozitlerin uzama davranışları 3 mikron dolgu içeren homopolimer kompozitlerde % 30'a kadar bir yükselme olmuştur. Şekil 8'de dolgu boyutu 30 mikron olan kompozitlerde ise sürekli bir azalma ortaya çıkması büyük partiküllerin homopolimer EVAc molekülleri arasındaki bağlantıyı kesmesinden kaynaklanmıştır.

Şekil 8'de 30 mikron dolgu içeren kopolimerlerde uzamada önce yükselme daha sonra (% 30'a kadar) azalma meydana gelmiştir.



Şekil 8. Isıl yaşlandırma uygulanmamış EVAc homopolimer ve kopolimer emülsiyon kompozitinin dolgu içeriğine göre % Uzaması (dolgu maddesi boyutu 30 µm) (% Elongation of heat aging is not application of the EVAc homopolymer and copolymer emulsion composite according to filler content (filler size 30 µm))

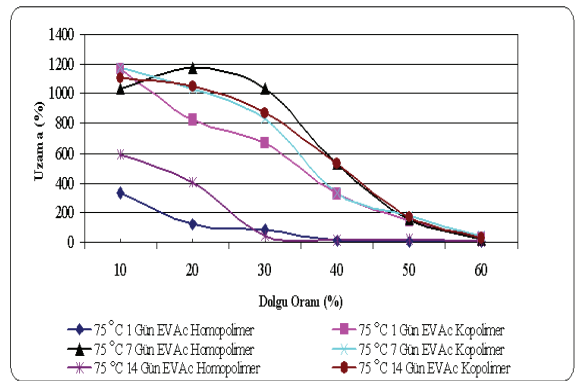
Şekil 9-10'da ısı yaşlandırma uygulanmış homopolimer kompozitlerinin uzama davranışları verilmiştir.



Şekil 9. 75 °C 1 gün-7 gün-14 gün ısı yaşlandırılmış EVAc homopolimer ve kopolimer emülsiyon kompozitinin dolgu içeriğine göre % Uzaması (dolgu maddesi boyutu 3 µm) (% Elongation of 75 °C 1 day-7 days - 14 days heat aged of the EVAc homopolymer and copolymer emulsion composite according to filler content (filler size 3 µm))

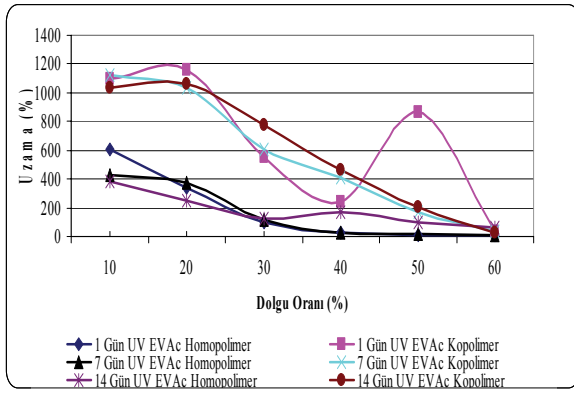
Şekil 9'da dolgu maddesi oranı arttıkça uzamalarda oldukça büyük oranda düşme olmuştur. 7 gün ısı işlem uygulanmış kompozitlerin uzama davranışları incelendiğinde daha önceki deneylerle benzer durumlar ortaya çıkmıştır (Şekil 17-18 ısı yaşlandırma uygulanmış numunelerin SEM görüntüleri görülmektedir). 14 günlük ısı işlemlerin uzamaları düşürdüğü görülmüştür. Burada ısı işlem süresine bağlı olarak yapıda bulunan matrisin degrades olabileceğini düşündürmektedir.

Şekil 10 incelendiğinde dolgu malzemesi partikül boyutu yükseldikçe molekülleri bir arada tutan bağlardaki ilişkinin azalması uzamayı azalttığı görülmüştür.

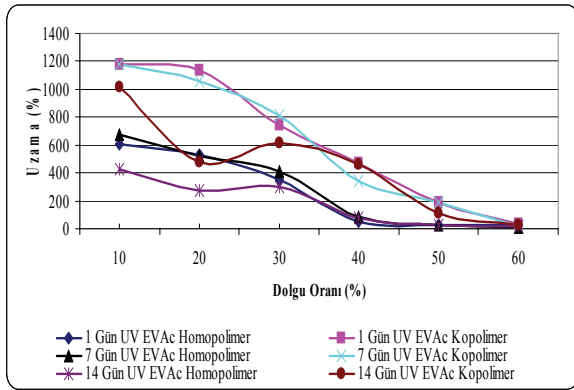


Şekil 10. 75 °C 1 gün-7 gün-14 gün ısı yaşlandırılmış EVAc homopolimer ve kopolimer emülsiyon kompozitinin dolgu içeriğine göre % Uzaması (dolgu maddesi boyutu 30 µm) (% Elongation of 75 °C 1 day-7 days - 14 days heat aged of the EVAc homopolymer and copolymer emulsion composite according to filler content (filler size 30 µm))

UV yaşlandırmanın etkileri Şekil 11 ve 12'deki gibidir. UV yaşlandırma ile uzamalarda düşme olmaktadır.



Şekil 11. 1 gün-7 gün-14 gün UV testi uygulanmış EVAc homopolimer ve kopolimer emülsiyon kompozitinin dolgu içeriğine göre % Uzaması (dolgu maddesi boyutu 3 µm) (% Elongation of 1 day-7 days -14 days UV test applied of the EVAc homopolymer and copolymer emulsion composite according to filler content (filler size 3 µm)

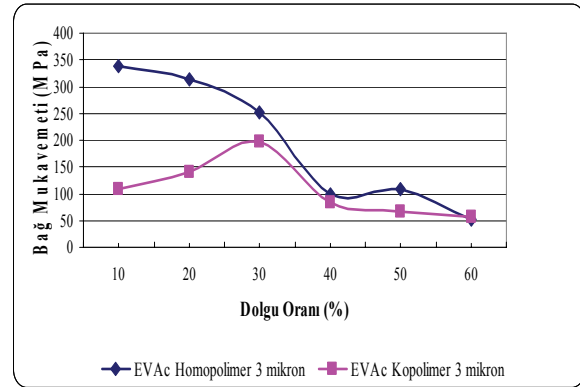


Şekil 12. 1 gün-7 gün-14 gün UV testi uygulanmış EVAc homopolimer ve kopolimer emülsiyon kompozitinin dolgu içeriğine göre % Uzaması (dolgu maddesi boyutu 30 µm) (% Elongation of 1 day-7 days -14 days UV test applied of the EVAc homopolymer and copolymer emulsion composite according to filler content (filler size 30 µm)

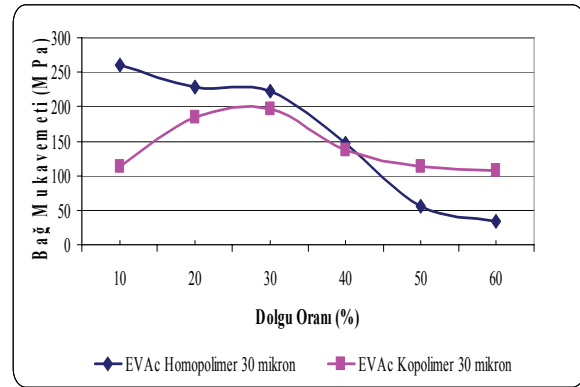
Bağ mukavemetleri deneyleri diğer mekanik özelliklerde olduğu gibi farklı sıcaklıklarda yapılmamıştır. Deneyler oda sıcaklığında 1 hafta bekleme süresinden sonra her hangi bir işlem yapılmadan gerçekleştirilmiştir. Homopolimer ve kopolimer kompozitlerin bağ mukavemetleri sırası ile Şekil 13 ve 14'de verilmektedir. Bağ mukavemetleri incelendiğinde homopolimer kompozitlerde düşme gerçekleşmektedir. Kopolimer kompozitlerde ise % 30 dolgu maddesine kadar yükselme meydana gelmiştir. Bağ mukavemeti deneylerinde dolgu maddelerinin adhezyonu azaltıcı etkisi nedeni ile düşme gerçekleşmiştir.

Emülsiyon kompozitlerinin morfolojik özellikleri Şekil 15-20'de sırasıyla verilmektedir. Morfolojik özellikler için 1.6 ve 4.1 numunesi incelenmiştir. 1.6 numunesi matris homopolimer olup % 60 oranında dolgu maddesi içermekte olup dolgu partikül boyutu 3 mikron alınmıştır. Diğer numune ise 4.1 numunesi olup matrisi kopolimerdir ve % 10 dolgu maddesi

içermektedir. Ayrıca dolgu partikül boyutu 30 mikron olarak alınmıştır.



Şekil 13. EVAc homopolimer ve kopolimer emülsiyon kompozitinin dolgu içeriğine göre bağ mukavemeti (dolgu maddesi boyutu 3 µm) (Bond strenght of EVAc homopolymer and copolymer emulsion composite according to filler content (filler size 3 µm)

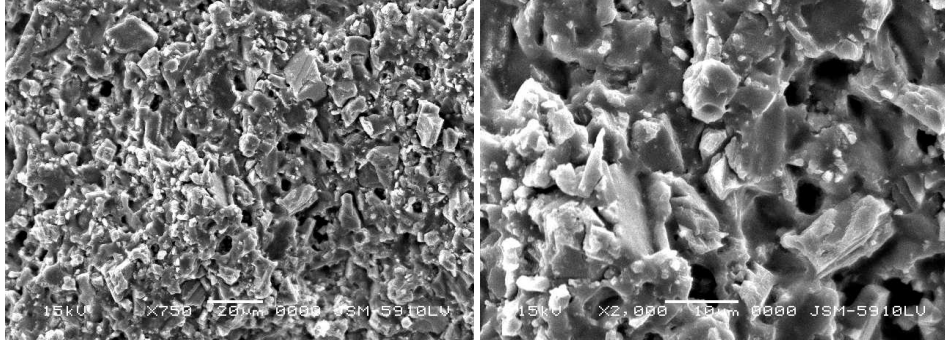


Şekil 14. EVAc homopolimer ve kopolimer emülsiyon kompozitinin dolgu içeriğine göre bağ mukavemeti (dolgu maddesi boyutu 30 µm) (Bond strenght of EVAc homopolymer and copolymer emulsion composite according to filler content (filler size 30 µm)

SEM yüzey görüntülerinden de görülebileceği gibi kopolimer numunelerde dolgu malzemesinin partikül boyutunun büyük olması ile birlikte nispeten daha iyi bir dağılım sağladığı ancak buna rağmen % uzama ve çekme mukavemetlerinde ise tam tersine azalma sağlamıştır. Sonuçlarda meydana gelen bu değişimin dolgu maddesini çevreleyen polivinilasetat (PVAc) ile partiküller arasındaki tutunma kuvvetlerinin değişiminden kaynaklanmaktadır. Büyük yüzey alanına sahip karışımlarda dolgu oranı, partikülleri bir arada tutan polivinilasetatın (PVAc) bağlayıcı etkisini yetersiz kılmaktadır. Çünkü dolgulu kompozitlerde kuvvetler matris tarafından taşınmaktadır. Bu durumda dolgu maddelerinin kuvvet taşımada etkisi olmamakta ve sadece matrisin plastik deformasyona karşı direncini yükseltmektedir. Partikül boyutu küçük olan numunelerde (homopolimer) dolgu oranı % 60 olmasına rağmen daha iyi tutunma nedeni ile daha yüksek adhezyon sonucu daha iyi özellikler elde edilebilmiştir (Şekil 15). Çünkü dolgu maddesi, bu durumda büyük partiküllere göre matris tarafından

daha iyi sarılmakta bu da matris ile dolgu arasındaki etkileşimi arttırmaktadır. Dolgu oranının % 10 olması durumunda (Şekil 16) yapı içindeki dolgu yoğunluğundaki azalma nedeniyle dolgu partikülleri matris tarafından daha iyi sarılmaktadır. Bu durumda dolgu ve matris arasındaki etkileşim artmaktadır. Partikül boyutu (3 mikron) küçük olsa (Şekil 17) bile dolgu oranının % 60 olması durumunda gerek topaklaşma gerekse düşük bağlanma nedeniyle fazlar arasında boşluklar meydana gelmektedir. Bu durumda da nihai yapının özelliklerinde azalma meydana gelmektedir. Şekil 18'de de görüldüğü gibi boyut büyük olsa bile oranın düşük olması durumunda dolgu matrise iyice gömülme ve iki faz arasında

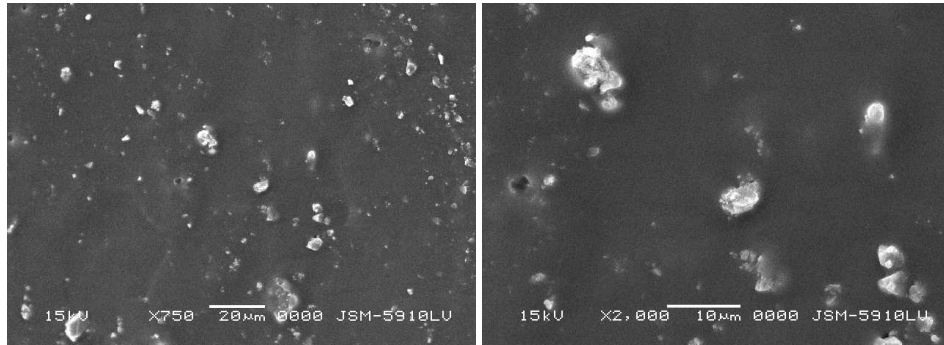
bağlanma artmaktadır. Dolgunun matrise iyi gömülmesi durumunda oluşan yüksek bağlanma nedeniyle de özelliklerde artış meydana gelmektedir. Özellikle UV yaşlandırmaya maruz kalan numunelerde yaşlandırma ile birlikte yapıda meydana geldiği düşünülen çapraz bağlanma neticesinde de matris dolgu arasında tutunma kuvvetleri sonucu meydana gelen yükselme özelliklerde yükselme şeklinde kendini göstermektedir (Şekil 19,20). SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi UV yaşlandırma ile daha iyi bir tutunma olduğu düşünülmeye rağmen süreye bağlı olarak meydana gelen degradasyon özelliklerde azalmaya neden olabilmektedir.



a. dolgu boyutu 3 mikron

b. dolgu boyutu 3 mikron

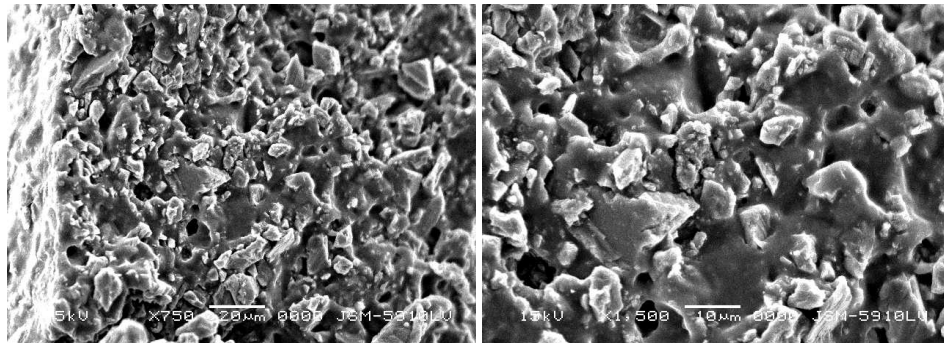
Şekil 15. Isıl yaşlandırma uygulanmamış PVAc homopolimer emülsiyon kompozitinin SEM mikrografisi (numune 1.6, dolgu oranı % 60) (SEM micrograph of heat aging is not application of the PVAc homopolymer emulsion composite (specimen 1.6, filler ratio % 60))



a. dolgu boyutu 30 mikron

b. dolgu boyutu 30 mikron

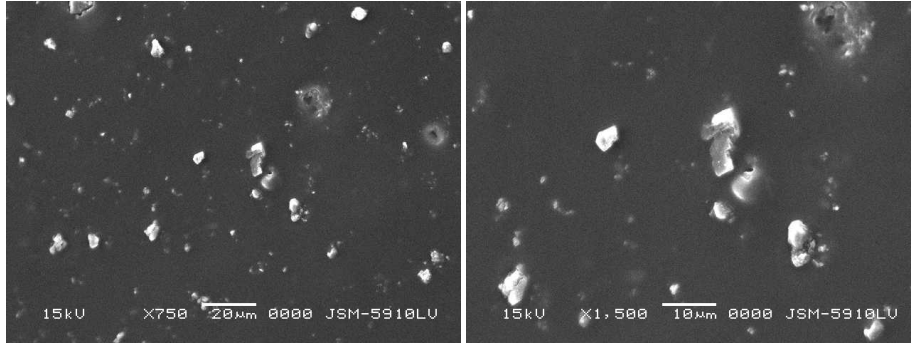
Şekil 16. Isıl yaşlandırma uygulanmamış PVAc kopolimer emülsiyon kompozitinin SEM mikrografisi (numne 4.1, dolgu oranı % 10) (SEM micrograph of heat aging is not application of the PVAc copolymer emulsion composite (specimen 4.1, filler ratio %10))



a. dolgu boyutu 3 mikron

b. dolgu boyutu 3 mikron

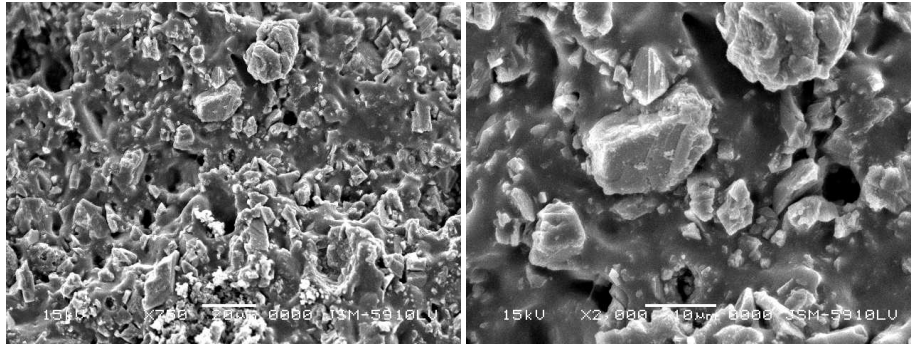
Şekil 17. 75 °C'de 7 gün yaşlandırma uygulanmış PVAc homopolimer emülsiyon kompozitinin SEM mikrografisi (numune 1.6, dolgu oranı % 60) (SEM micrograph of 75 °C 7 days heat aged of the PVAc homopolymer emulsion composite (specimen 1.6, filler ratio % 60))



a. dolgu boyutu 30 mikron

b. dolgu boyutu 30 mikron

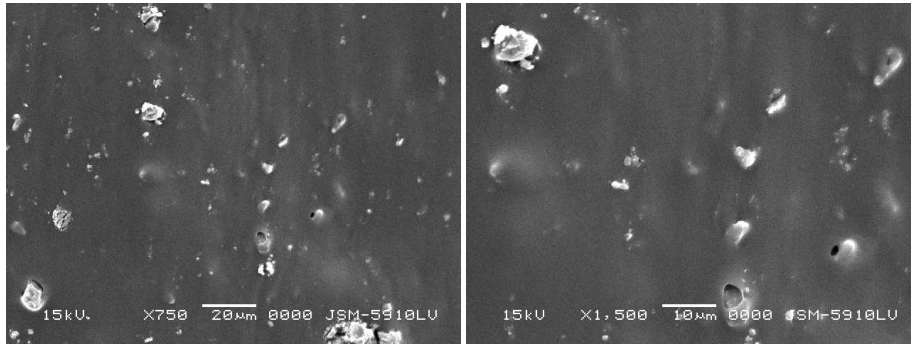
Şekil 18. 75 °C'de 7 gün yaşlandırma uygulanmış PVAc kopolimer emülsiyon kompozitinin SEM mikrografisi (numune 4.1, dolgu oranı % 10) (SEM micrograph of 75 °C 7 days heat aged of the PVAc copolymer emulsion composite (specimen 4.1, filler ratio %10))



a. dolgu boyutu 3 mikron

b. dolgu boyutu 3 mikron

Şekil 19. 7 gün UV testi uygulanmış PVAc homopolimer emülsiyon kompozitinin SEM mikrografisi (numune 1.6, dolgu oranı % 60) (SEM micrograph of 7 days UV test applied of the PVAc homopolymer emulsion composite (specimen 1.6, filler ratio % 60))



a. dolgu boyutu 30 mikron

b. dolgu boyutu 30 mikron

Şekil 20. 7 gün UV testi uygulanmış PVAc kopolimer emülsiyon kompozitinin SEM mikrografisi (numune 4.1, dolgu oranı % 10) (SEM micrograph of 7 days UV test applied of the PVAc copolymer emulsion composite (specimen 4.1, filler ratio %10))

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada kullanılan EVAc homopolimer ve kopolimer, dolgu maddeleri ve diğer katkı maddelerinin yer aldığı kompozit karışımlar film haline getirilerek üretilmiştir. Hazırlanan numuneler sırasıyla mekanik ve morfoloji testleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler değerlendirilerek sonuçlar elde edilmiştir. Kompozitlerin mekanik özellikleri değerlendirildiğinde karışımı oluşturan PVAc matris ve dolgu maddesi ve oranlarına bağlı olarak mekanik özelliklerin karışımların oranı ve yaşlandırma süresi

ve sıcaklığına bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. Çekme özellikleri testlerinde yaşlandırma süresi ve sıcaklığına bağlı olarak mukavemet ve % uzamalarda genel artışlar olmuştur. Özellikle dolgu malzemesinin partikül boyut dağılımının 3 mikron olması durumunda daha iyi karışması sonucunda daha iyi mekanik özellikler meydana gelmiştir (Şekil 1). Matris içerisindeki dolgu maddesi oranı artmasıyla % uzamalarda düşme gerçekleşmiştir (Şekil 7). Çünkü artan dolgu maddeleri matrisin uzama kabiliyetini azaltmaktadır. Karışım kompozitlerin bağ mukavemetlerinde ise dolgu maddesi oranı ve boyutu arttıkça adhezyonun azalması sonucu bağ

mukavemetlerinde düşmeler görülmüştür (Şekil 13-14). Özellikle UV yaşlandırma deneylerinde, çekme mukavemetleri aynı numunelerin ısıtma işlemi uygulanmamış numuneleri ile kıyaslandığında çekme mukavemetlerinin daha yüksek olduğu gayet açıktır. Buna UV etkisi ile çok azda olsa çapraz bağlanmanın etkili olduğunu düşündürmektedir (Şekil 5-6). Karışımları oluşturan maddelerine, yaşlandırma sıcaklığı ve sürelerine bağlı olarak farklı morfolojiler elde edilmiştir. Karışımlarda özellikle küçük partikül boyutuna sahip dolgu içermesi durumunda daha iyi bağlanma meydana gelmiştir (Şekil 15). Dolgu maddesi boyutunun 30 mikron olması durumunda bağlanma düşmüştür (Şekil 16). Mekanik özellikler ile morfolojik özellikler kıyaslandığında sıcaklık artışı ile birlikte özellikler çekme mukavemetlerinde artma olduğu bununda EVAc matris ile kalsit arasındaki adhezyonun kuvvetli olmasından kaynaklandığını düşündürmektedir. Yaşlanma süresi arttıkça arayüzey özelliklerinin azaldığı ve dolgunun matristen ayrılabilmesi ve kuvvet transferinin daha düşük olacağı beklenmesine rağmen tersine bir durum ortaya çıkmıştır. Burada kompozit karışımın elemanları arasındaki kompleks ilişkide oldukça önem arz etmektedir. Ancak güçlü adhezyonda plastifiyanın da önemi çok fazladır. Unutulmaması gereken bir durum da gerek karışım hazırlarken uygulanan işleme şartları gerekse de numunelerin hazırlanmasındaki şartların çok önemli olduğudur.

SEMBOLLER (SYMBOLS)

PVAc	: Polivinilasetat
sn	: Saniye
PVA	: Polivinilalkol
°C	: Santigrad derece
CaCO ₃	: Kalsiyum karbonat
DBF	: Dibütül Ftalat
g	: gram
UV	: Ultraviyole
MPa	: Mega pascal
SEM	: Scanning electron microscope (taramalı elektron mikroskobu)
Rpm	: Revolutions per minute (Dakikadaki devir sayısı)
Bar	: Basınç birimi
µm	: Mikron metre
kGy	: Radyasyon dozu

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

Bu çalışmada Marmara Üniversitesi Plastik Teknoloji Laboratuvarında bulunan cihazların kullanımından dolayı Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü'ne teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Şahin, Y., "Kompozit Malzemelere Giriş", Gazi Ün., Ankara, 2000.
2. Karger Kocsis, J., "Structure, blends and composites", (1995).
3. Ward, I.M., Mechanical Properties of Solid Polymers, John Wiley & Sons Ltd, London, (1971).
4. Wypych, G., Handbook of Fillers, 2nd Edition, New York, (2000).
5. Gacher/Muller, Plastics Additives Handbook, 3rd edition, (1990).
6. Agbossou, A., Cohen, I., Muller, D., "Effects of interphase and impact strain rates on tensile off-axis behaviour of unidirectional glass fibre composite: Experimental results", Engineering Fracture Mechanics, Volume 52, Issue 5, November 1995, Pages 923-933
7. Richard, J., "Thermomechanical behaviour of composite polymer films obtained from poly(vinyl acetate) latexes sterically stabilized by poly(vinyl alcohol)", Polymer, Volume 34, Issue 18, September 1993, Pages 3823-3831
8. Ekincioglu, Ö., Özkul, H., Leslie, J. Struble, "Farklı PVA'larla Üretilen Büyük Boşluklarından Arındırılmış Çimento-Polimer Kompozitlerinin Suya Karşı Dirençlerinin İncelenmesi, İTÜ İnşaat Fakültesi Yapı Malzemesi Anabilim Dalı 34469 Maslak/İstanbul
9. Rimez, B., Rahier, H., Van Assche, G., Artoos, T., Biesemans, M., Van Mele, B., "The thermal degradation of poly(vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate), Part I: Experimental study of the degradation mechanism", Polymer Degradation and Stability 93 (2008) 800-810
10. Fernandez, A.I., Haurie, L., Formosa, J., Chimenos, J.M., Antunes, M., Velasco, J.I., "Characterization of poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) filled with low grade magnesium hydroxide", Polymer Degradation and Stability 94 (2009) 57-60
11. Agoudjil, B., Ibos, L., Majeste, J.C., Candau, Y., Mamunya, Ye.P., "Correlation between transport properties of Ethylene Vinyl Acetate/glass, silver-coated glass spheres composites", Composites: Part A 39 (2008) 342-351
12. Gad, Y.H., "Improving the properties of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/clay composite by using electron beam irradiation", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 267 (2009) 3528-3534
13. Çakır, R., "Polivinilasetat (PVAc) Emulsiyon Kompozitlerin Özelliklerinin İncelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, İstanbul (2006).