

Cam Elyaf Takviyeli Polyester Malzeme Üretiminde Kalsit Dolgusunun Mekanik Davranışlara Etkisinin İncelenmesi

Ulaş AYDIN¹, Ahmet DEMİRER²

¹ SAÜ. Fen Bilimleri Ens. Yüksek Lisans Öğr. Sazcılar Otomotiv A.Ş. ulas.aydin@sazcilar.com.tr

² Ahmet, DEMİRER, SAÜ. Teknoloji Fak. Makina Müh. 54187 Esentepe Kampüsü-Sakarya, ademirer@sakarya.edu.tr

Özet

Cam elyaf takviyeli polyester malzemelere iki farklı amaçla dolgu maddesi kullanılmaktadır. Bunlardan biri mekanik özellikleri iyileştirmek, diğeri ise maliyet düşürücü nitelikte olan dolgu maddeleridir. Bu çalışmada maliyet düşürücü nitelikte olan kalsit dolgu maddesinin tane boyutunun mekanik davranışlara olan etkisi incelenmiştir. Cam elyaf takviyeli polyester malzemeye beş farklı oranda (%5-10-20-30 ve 40) ve iki farklı tane boyutunda (2.73 µm ve 4.44µm) kalsit (CaCO₃) dolgusu kullanılmıştır. Polyester kompozit malzeme el yatırması tekniği ile üretilmiştir. Elde edilen numuneler çekme, eğme ve darbe testlerine tabi tutulmuşlardır. Kalsit oranı arttıkça mekanik özelliklerin negatif yönde etkilendiği tespit edilmiştir. Ancak küçük tane boyutuna sahip kalsit dolgulu malzemeler tane boyutu daha büyük olan malzemelere göre daha az düşüşe sebep olmuştur. Küçük tane boyutlu numunelerin büyük olana göre çekme mukavemetinde %2 ile 6.5, eğilme mukavemetinde % 1.4 ile 6.4, darbe mukavemetinde ise %3.2 ile 6.5 daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Çalışmada kalsit oranı ve tane boyutunun toplam maliyet üzerindeki etkisi de ayrıca incelenmiştir.

Anahtar kelimeler

Cam elyaf takviyeli polyester;
Kalsit (CaCO₃)dolgu;
Mekanik özellikler;
Tane boutu

The Effect Of Calcite (CaCO₃) Filler On The Mechanical Properties Of Glass Fibre Reinforced Polyester

Abstract

Glass fibre reinforced polyester materials are mixed with fillings for two reasons; to improve mechanical properties and to reduce the cost of bulk material. In this study, the effect of the particle size of calcite material (CaCO₃), added as cost-reducing filler, on the mechanical properties of this polymer composite has been investigated. Glass fibre reinforced polyester matrix composite samples were prepared by adding calcite fillings of two different particle sizes (2.73 µm and 4.44µm), at five different amounts (5-10-20-30 and 40%). The composite was produced by hand lay-up technique. Composite samples were subjected to tensile, bending and impact tests. The results showed that the higher the calcite rate the worse the mechanical properties became. However, calcite filler of 2.73 µm particle size had lower negative impact on the properties compared to that of large (4.44µm) particles. Composites with calcite filler of 2.73 µm particle size showed better results by 2-6.5 %, 1.4-6.4% and 3.2-6.5 % in tensile, bending and impact strength respectively when compared to that of larger particle size. Moreover, the effect of calcite rate and particle size on the overall cost of composites has also been investigated.

Keywords

Glass fibre reinforced polyester;
Calcite filler;
Mechanical properties;
Particle size

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Doymamış Polyester reçineleri (UPR) en önemli termoset reçineleridir. Maliyetinin nispeten düşük, mukavemetinin yüksek olması ve üretim sürecinin kolay oluşu bu polimer kompozitlerin yaygın olarak kullanılmasını sağlamıştır (Saçak, 2012). Polyester reçineleri için tipik dolgu malzemesi olarak kalsiyum karbonat, tebeşir, talk, mermer tozu, kalker, öğütülmüş cam elyaf vb. kullanılmaktadır (Onuegbuandlgwe 2011).

Polyester malzemelerde cam elyaf takviyesi mekanik davranışları iyileştirmek için yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu polyester kompozitlere farklı inert dolgu maddeleri daha çok maliyeti düşürmek maksatlı ilave edilmektedir. Kalsit; karbonatlı kayaçları oluşturan ve kimyasal formülü CaCO₃ olan endüstriyel bir mineraldir. Çeşitli şekillerde kristalleşebilen mineral, camsı parlaklıkta ve renksiz saydam yapıdadır. Öğütüldüğünde beyaz renkli bir toz elde edilir (Şekil 1) (Savaşçı et al. 1998, Akkurt, 2007, Duan, 2008).

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, el yatırması yöntemi ile üretilen cam elyaf takviyeli kompozit polyestere dolgu maddesi olarak % 5 , % 10, % 20, % 30 ve % 40 oranlarında ve iki farklı tane boyutunda kalsit ilavesi yapılmış ve numunelerin mekanik davranışlara etkisi incelenmiştir. Test plakalarında alınan numuneler ile çekme, eğilme ve darbe dayanımı testleri gerçekleştirilmiştir. Her bir oran için iki farklı tane boyutuna sahip ($x50 = 4,44 \mu\text{m}$ ve $x50 = 2,73 \mu\text{m}$) kalsit dolgusu kullanılmıştır (Şekil 1).

Çekme mukavemeti testi için ISO 527-1'e göre, eğilme mukavemeti için ISO 178' e göre, darbe dayanımı için de ISO 180 standardına göre test çubukları hazırlanmış ve bu standartlara göre testler yapılmıştır.

Tüm numunelerde cam elyaf oranı % 30 olarak sabit tutulmuştur. Karşılaştırma numunesi olarak başlangıçta sek polyester olarak isimlendirilen % 100 Polyester numunesi üretilmiştir. Daha sonra sırasıyla ağırlıkça beş farklı oranda kalsit dolgusu içeren numuneler elde edilmiştir. Sonraki adımda tane boyutu değiştirilerek aynı işlem tekrarlanmış ve yeni numuneler elde edilmiştir.

2.1. El Yatırması Üretimi (HandLayUp)

El yatırması çalışmalarında kullanılan kalıplar da cam elyaf esaslıdır. Başlangıçta kalıbın yüzeyi iyice parlatılır ve kalıp ayırıcısıyla tamamen kaplanır. Bu işlem önemlidir çünkü parçanın kalıptan kolayca çıkabilmesini sağlamaktadır fakat çok miktarda kullanımı ise üründe yüzey bozulmalarına neden olmaktadır. Bundan sonra yüzeye görünüm kalitesini ve dış ortam performansını artırmak için bir reçine (jelkot) uygulanır ve kurumaya beklenir. Bundan sonra kalıp yüzeyine cam elyaf konular ve üzerine bir fırça yardımıyla reçinenin emdirilmesi sağlanır. Burada reçinenin jelleşme süresi (gel time) süresini ayarlamak için reçine içine hızlandırıcı ve peroksit88 eklenilerek karıştırılır. Bu işlemdeki amaç jelleşme süresi içinde polyesterin kürleşmeden cam elyafa iyice yedirilerek hava

kabarcığı kalmadan uygulanmasını sağlamaktır (Cengiz, 2008). Bu işlemde polyesteri cam elyafa yedirmek için fırça ve hava kabarcıklarını engellemek için çeşitli boyutlara sahip rulolar kullanılır. İlk kat yapıldıktan ve hava kabarcığı olmadığına emin olunduktan sonra diğer katlarda da aynı işlem uygulanarak istenilen kalınlıkta laminant üretimi yapılır. Eğer istenilirse çeşitli dolgu boya; ahşap veya metal ekler eklenilebilir. Daha sonra kürleşme işleminin gerçekleşmesi için sistem kendi haline bırakılır. Sertleşme 1-2 saat içinde gerçekleşir, kürleşme zamanının kısalması istenirse ortamın sıcaklığı yükseltip streinin uçuculuğu arttırılabilir. Sertleşme süresinden sonra ürün kalıptan çıkartılır, çapakları temizlenir ve kullanılacağı veya yapılacak testlere göre çeşitli işlemlerden geçirilerek istenilen boyutlara göre kesilebilir. Bu üretim sisteminde takviye olarak kullanılan malzeme, cam elyaftan yapılan keçeler ve dokumalardır. El yatırması yöntemiyle tekneler, depolar, otomobil parçaları, makine parçaları ve teknik birçok parça üretilebilir (Cam Elyaf San.yay. 2003).



Şekil 1. Ham ve Öğütölmemiş Kalsit

El yatırmasının avantajları:

- Düşük maliyet ,
- Ucuz üretim
- Çok farklı boyutlarda ve şekillerde üretim yapılabilmesi
- Hızlı tip değişikliği imkânı
- Hızlı ve ucuz kalıp yapımı

El yatırmasının dezavantajları:

- Çevre kirliliği
- Üretimde kalite tutarlığı sorunu
- Yüksek işçilik ve kalifiye personel sorunu
- Sadece bir tarafın parlak olması (Kalıba temas eden yüzeyin), Boyutlarda sapma olasılığı

Bu çalışmada el yatırması yöntemi ile hazırlanan

kompozit numunelerin plaka üretim aşamaları şöyledir;

Kompozit malzemenin üretilmesi amacıyla kullanılacak olan kompozit kalıp (40 x 40 cm) temiz bir bezle silinir. Daha sonra kalıp üzerinde kalacak olan parçacık veya herhangi bir kirliliğin numuneleri etkilememesi açısından kalıp aseton yardımıyla tekrar silinir. Kalıp yüzeylerindeki çukur veya çiziklerin kapatılması ve numunenin düzgün bir yüzeye sahip olabilmeleri için kalıp ayırıcı yardımıyla kaplanır. Bu kaplama sağlandıktan sonra, yüzeydeki fazlalık kalıp ayırıcı sürülmüş bir bez yardımıyla silinir. Kullanılacak olan polyester miktarı belirlendikten sonra, üretim aşaması için polyesterin içine katılaştırıcı katalizör olarak 100 gramlık polyestere 2 gr Metil Etil Keton Peroksit (MEKP) eklenir. Katalizör eklendikten sonra polyester içine dağılımlarının sağlanması ve polyester içindeki hava kabarcıklarının giderilmesi için polyester yavaşça karıştırılır.

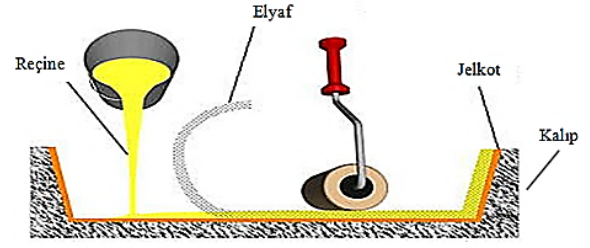
Tablo 1. Malzeme özellikleri

Cam elyaf	Cam Elyaf, EMAT1- 450	Elyaf çapı: 11 μm
		Birim alan ağırlığı: 450 g/m ²
Polyester	Reichhold, Polyüte 95052-800-S	Viskozite: 900-1200 mPa.s
		Yoğunluk: 1,10 g/cm ³
Kalsit	Aydın Madencilik, AY-320 ve AY-215	Ortalama tane boyutu: AY 320 (x50 = 4,44 μm)
		Ortalama tane boyutu: AY 215 (x50 = 2,73 μm)



Şekil 2. Polyester ve dolgu maddesinin karıştırılması

Yapılan çalışmada el yatırması yönteminde genel olarak kullanılan toplam ağırlıkta %30 sabit cam elyaf oranına karşılık gelen %70 polyester kullanılmıştır. Fakat bu oran sadece sek polyester içeren el yatırması için geçerlidir. Kompozitlere eklenen dolgu maddesi oranı ağırlıkça %5, %10, %20, %30 ve %40'dır. Tüm numuneler için, reçine içerisine dolgu ilave edildikten sonra ortalama 2 dakika karışım yapılmıştır (Şekil 2).

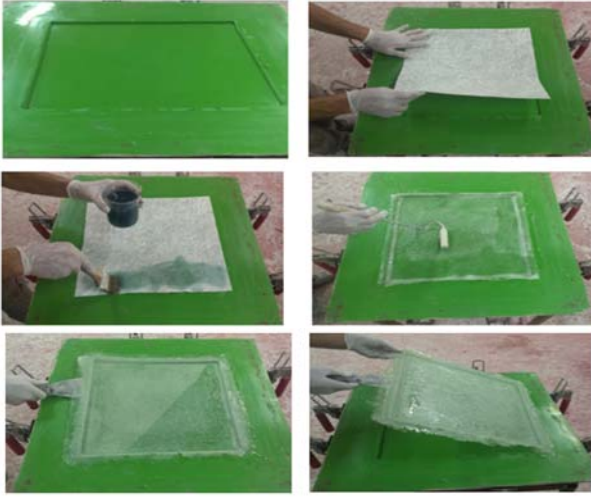


Şekil 3. El yatırması üretim şeması (Cam Elyaf San.yay. 2003).

Önceden katı kalıp ayırıcı (wax) ile kaplanan kalıpların üzerine hazırladığımız polyester bir kat uygulanır ve bu uygulanan polyester sadece cam elyaf keçelerinin büyüklüğü kadar bir alana dağıtılır. Bir kat polyester uygulandıktan sonra, polyester katılaşmadan hemen cam elyaf keçesi bu bölgeye yerleştirilir. Bu işlemden sonra rulo yardımıyla cam elyafın polyesteri emmesi sağlanır. Bunun üzerine fırça yardımıyla tekrardan polyester uygulanır ve ardından tekrardan bir kat daha keçe eklenir, rulo yardımıyla alttaki polyester keçe tarafından emilir. Bu işlem 3 kat elyaf için tekrarlanır. Aynı işlemler 3 katlı bir kompozit (3 kat cam elyaf–3 kat polyester) elde edilinceye kadar tekrarlanır. Bu işlemler yapılırken polyester kaybının olmamasına dikkat edilmelidir; bunun nedeni başta hesaplanan cam elyaf polyester oranının korunmasıdır (Şekil 3).

Bu işlemlerden sonra kompozitin sertleşmesi beklenir. Sertleşen kompoziti kalıptan ayırmak için ilk olarak kalıpla parça arası kenardan ıspatula yardımıyla açılır. Daha sonra CTP alttaki kalıptan kuvvet uygulanarak ayrılır. Kalıptan çıkan plaka üzerine şablon yardımıyla Şekil 5' de görüldüğü gibi numune çizimleri yapılır. Sonrasında çekme, eğme ve darbe testleri için ISO standartlarına uygun biçimde kesilir. Bu numunelerin boyutları; ISO 527-1'de belirtildiği gibi standartlara uygun olarak kesilmektedir.

Cam elyaf takviyeli kalsit dolgulu numuneler çekme, eğme ve darbe testlerine tabi tutulmuştur. Çekme testi Devotrans GE4 test cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4. Cam elyafın polyester ile ıslatılması ve kalıp yüzeyine yatırılması ve çıkarılması



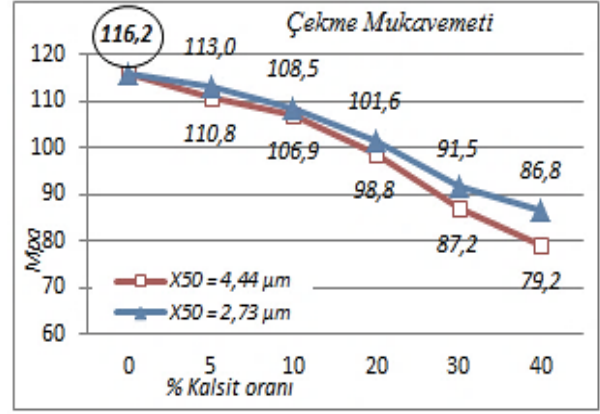
Şekil 5. Plakadan test numunesi alınması ve çekilmiş test numunesi

ISO 178 standardına uygun hazırlanan numuneler üç nokta eğilme testine tabi tutulmuşlardır. Ayrıca belirli darbe şartları altındaki davranışını belirlemek için Devotrans CDC1 marka test cihaz ile Charpy darbe testi uygulanmıştır.

3.Sonuçlar

Şekil 6.'da iki farklı tane boyutuna (AY320, $x50 = 4,44 \mu\text{m}$ ve AY215, $x50 = 2,73 \mu\text{m}$) ve beş farklı kalsit dolgu oranına sahip numunelerdeki çekme mukavemeti sonuçları gösterilmektedir. Dolgu oranı ve tane boyutu arttıkça malzemelerde çekme dayanımı düşmektedir. Şekil 7.'de iki farklı tane boyutuna ve beş farklı kalsit dolgu oranına sahip numunelerdeki kopma uzaması sonuçları gösterilmektedir. Dolgu oranı ve tane boyutu arttıkça malzemelerde esnekliğin düştüğü görülmektedir.

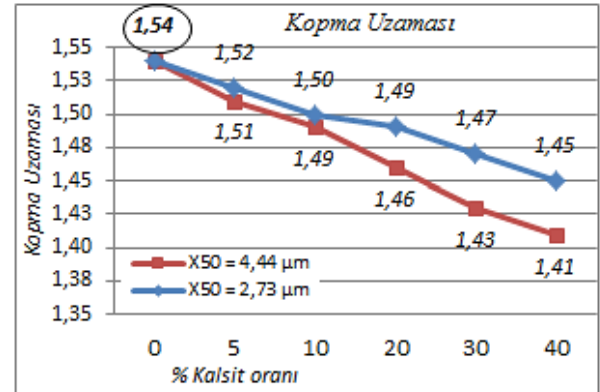
Dolgu oranı arttıkça eğilme mukavemetinde düşme gözlenirken ayrıca tane boyutu büyüdükçe bu düşme daha da artmaktadır (Şekil 8).



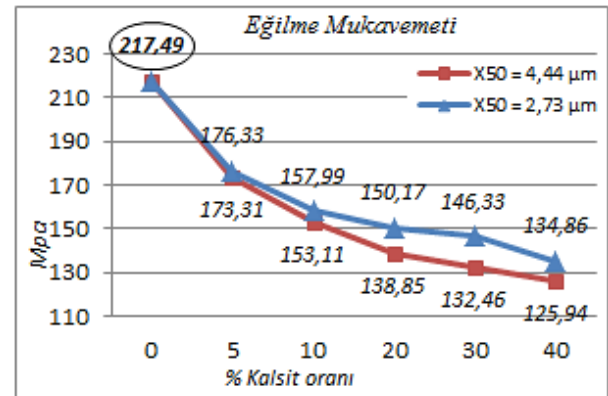
Şekil 6.Farklı kalsit dolgu ve tane boyutuna göre çekmemukavemeti değişimi

Tablo2. Kalsit miktarına göre çekme mukavemetlerindeki azalma oranı (%)

Dolgu Tipi	5%	10%	20%	30%	40%
$x50 = 4,44 \mu\text{m}$	-4,64	-7,94	-14,95	-24,96	-31,78
$x50 = 2,73 \mu\text{m}$	-2,68	-6,62	-12,56	-21,19	-25,28



Şekil 7.Farklı kalsit dolgu ve tane boyutuna göre kopma uzaması değişimi



Şekil 8.Farklı kalsit dolgu ve tane boyutuna göre eğilme

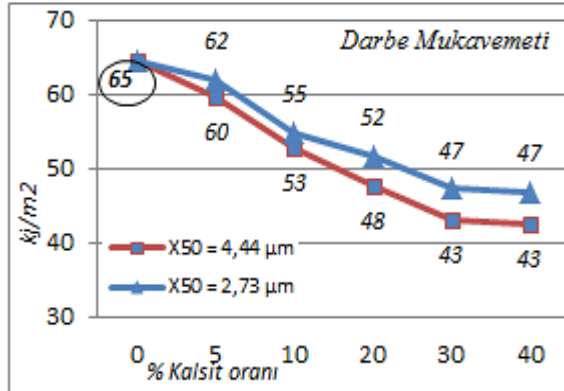
mukavemetindeki değişim

Şekil 9'da ise darbe mukavemetlerindeki değişim verilmektedir. Aynı şekilde dolgu oranı ve tane boyutu artıkça malzemelerde darbe mukavemetinin düştüğü görülmektedir. Düşük tane boyutlu kalsit %5 oranında katılması durumunda darbe mukavemetinde %4, büyük tane boyutunda ise %7.7 oranında düşme görülmektedir.

Tablo 5'de kalsit oranı ve tane boyutunun toplam maliyet üzerindeki etkisi yer almaktadır. Sek polyester fiyatının, dolgu maddesine oranla çok yüksek olmasından dolayı her iki dolgu maddesinin de toplam maliyete etkisi yakın seviyelerdedir.

Tablo 3. Kalsit miktarına göre eğilme mukavemetlerindeki azalma oranı (%)

Kalsit	%5	%10	%20	%30	%40
$X_1 = 4,44 \mu\text{m}$	-4,9	-9,8	-19,6	-29,3	-39,1
$X_2 = 2,73 \mu\text{m}$	-4,8	-9,5	-19,1	-28,6	-38,1



Şekil 9. Farklı kalsit dolgu ve tane yapılarına göre darbe mukavemetindeki değişim

Tablo 4. Kalsit miktarına göre darbe mukavemetlerindeki azalma oranı (%)

Kalsit	5%	10%	20%	30%	40%
$x_{50} = 4,44 \mu\text{m}$	-7,71	-18,27	-26,22	-33,12	-34,13
$x_{50} = 2,73 \mu\text{m}$	-4,04	-15,04	-19,86	-26,80	-27,60

Tablo 5. Kalsit oranı ve tane boyutunun toplam maliyet üzerindeki etkisi

Polyester %	Kalsit %	Polyester TL	x_1 TL	Maliyet1 TL/kg	x_2 TL	Maliyet2 TL/kg
100	0	7,00		7,00		7,00
95	5	6,65	0,00775	6,66	0,0088	6,67
90	10	6,30	0,01550	6,32	0,0175	6,33
80	20	5,60	0,03100	5,63	0,0350	5,67
70	30	4,90	0,04650	4,95	0,0525	5,00
60	40	4,20	0,06200	4,26	0,0700	4,33

$x_1 = 4,44 \mu\text{m}$ $x_2 = 2,73 \mu\text{m}$

Tablo 6. Kalsit oranı ve tane boyutunun toplam maliyet azaltma oranı (%)

Kalsit	5%	10%	20%	30%	40%
$x_{50} = 4,44 \mu\text{m}$	-20,31	-29,60	-36,16	-39,10	-42,09
$x_{50} = 2,73 \mu\text{m}$	-18,92	-27,36	-30,95	-32,72	-37,99

Yapılan çalışma sonunda dolgusuz (sek) polyesterin mekanik değerleri farklı dolgu oranlı diğer tüm numunelere göre daha yüksek çıkmıştır. Bu çalışmada kullanılan kalsit dolgu maddesinin maliyet düşürücü nitelikte olduğu ve mekanik değerleri negatif yönde etkilediği tespit edilmiştir.

4. Tartışma ve Sonuç

Literatür çalışmaları incelendiğinde Shafiur Rahman ve ark. (2016), %98 kalsiyum karbonat içeren yumurta kabuklarını mikro partikül boyutunda öğütürerek polyester reçineye farklı oranlarda katarak polyester film üretmişlerdir. Ticari CaCO_3 'le bunu kıyaslamışlar. Yumurta kabuklarıyla elde edilen karışımda %10 luk oranda mekanik özelliklerin olumlu yönde etkilendiğini tespit etmişlerdir.

Kiehlve ark. (2012), SMC yöntemiyle doymamış polyester reçine ve düşük tane boyutunda (0,6-40 µm) kalsiyum karbonattan oluşan ve karışımların reolojik davranışını incelemişler ve dolgu oranı %50-60 arasında viskozitede büyük bir artış gözlemişlerdir. %50'nin altında reolojik etki ve kayma davranışı fiyat duyarlılığını uygun bulmuşlardır.

Hassan ve ark.(2014), termoplastik polimerlere CaCO_3 nanopartikülleri ağırlıkça üç farklı oranda (%1, %2 ve %3) infüzyonu ile biyo-nanokompozitler hazırlamış ve mekanik özellikleri önemli ölçüde arttırdığını ifade etmişlerdir.

Polyester reçineye CaCO₃ dolgu içeriğinin arttırılmasıyla kompozit filmlerde sertliğin arttığı ve birim uzamada azalmaya neden olduğunu ifade edilmektedir (Abdel Salam *et al.* 2011, Ismaile *et al.* 1997). Son zamanlardaki yapılan çalışmalar daha çok mikro partikül ve nano partiküllü dolguların mekanik değerlerde makro partiküllere göre daha iyi sonuç verdiğini göstermektedir. Bundan sonraki yapılacak çalışmalarda tane boyutları düşük dolgulu malzemeler kullanılması planlanmaktadır.

Çalışmada tane boyutu farklı iki kalsit dolgusu kullanılarak sonuçlara etkisi ayrıca incelendiğinde düşük tane boyutlu kalsitin diğerine oranla mekanik değerleri iyileştirdiği tespit edilmiştir. Tane boyutu daha küçük olan (AY21) kalsit numunesinin, tane boyutu daha büyük olan (AY320) kalsit numunesine göre, çekme mukavemetinde %2 ile 6.5, eğilme mukavemetinde % 1.4 ile 6.4, darbe mukavemetinde ise %3.2 ile 6.5 daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Bu durum tane boyutu küçüldükçe mekanik kuvvetlere olan negatif etkisinin azaldığını göstermektedir.

Düşük tane boyutlu (2.73 µm) %5 kalsit dolgusu kullanıldığında mekanik değerlerde yaklaşık %3'lük bir düşüş mahsur oluşturmuyorsa toplam maliyet açısından % 4.72'lik maliyet avantajı, %10 dolgu kullanımında ise %9.58'lik avantaj sağlanabilmektedir.

Teşekkür

DeneySEL çalışmalar Sazcılar Otomotiv A.Ş. laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Numune hammaddeleri: Cam elyaf; Cam Elyaf A.Ş. Polyester; Ege Kimya A.Ş ve Kalsit ise Aydın Madencilik A.Ş firmalarından temin edilmiş olup yardımları için teşekkür ederiz. Bu makale çalışması aşağıdaki Y.Lisans tezinden zenginleştirilerek makaleye uyarlanmıştır. Aydın, U., 2014, Cam Elyaf Takviyeli Polyester Malzeme Üretiminde Kalsit Dolgusunun Mekanik Davranışlara Etkisinin İncelenmesi, Y.Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

Kaynaklar

- Abdel-Salam, S. I., Metwally, M. S., Abdel-Hakim, A. A., ElBegway, S. and Elshafie, E. S., 2011. *Nat. Sci.*, **9**, 116.
- Akkurt, S., 2007. *Plastik Malzeme Bilimi Teknolojisi ve Kalıp Tasarımı*, Birsen Yayınları İstanbul.
- Cam Elyaf Sanayii A.Ş., 2003. CTP Teknolojisi, *Cam Elyaf Sanayii Yayınları*, Gebze.
- Cengiz, İ., 2008. Cam Elyaf Takviyelerde Dolgu Malzemeleri, Bitirme çalışması, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- Duan, H. Zhang, L. Wang, L. and Yang, J. X., 2008. Wuhan Univ. Technol.-Mater. Sci. Ed., **23**, 460.
- Hassan, T. A., Rangari, V. K. and Jeelani, S., 2014. ACS Sustain, *Chem. Eng.*, **2**, 706.
- Kiehl, J., Huser, J., Bistac S. and Delaite, C., 2012. Influence of fillers content on the viscosity of unsaturated polyester resin/calcium carbonate blends, *Journal of Composite Materials*, **46** (16), 1937–1942.
- Saçak, M., 2012. *Polimer Teknolojisi*, Gazikitepevi.
- Onuegbu G. C. and Igwe, I. O., 2011. *Mater. Sci. Appl.*, **2**, 811.
- Savaşçı, T., Uyanık, N. and Akovalı, G., 1998. *Plastikler ve Plastik Teknolojisi*, Çantay Kitapevi İstanbul.
- Shafiur Rahman, G. M., Aftab, H., Islam, M. S., Muhammad Zobayer Bin Mukhlis and Ali, F., 2016. Enhanced Physico-mechanical Properties of Polyester Resin Film Using CaCO₃ Filler, *Fibers and Polymers*, **17**, No.1, 59-65.
- Ismail, H., Rozman, H. D., Jaffri, R. M. and Mohd, I. Z. A., 1997. *Eur. Polym. J.*, **33**, 162.