

NANO KİL VE SELÜLOZ NANOFİBRİLLERİN POLİAMİD 6.6'NIN TERMAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDE ETKİLERİ

Deniz AYDEMİR^{1,*} Gökhan GÜNDÜZ¹ Bülent KAYGIN¹, Gülyaz AL¹

¹ Bartın Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, 74100, Bartın, TÜRKİYE.

*Sorumlu yazar: denizaydemir@bartin.edu.tr

Özet-Bu çalışmanın amacı poliamid 6.6 (PA6) 'nın termal özellikleri üzerinde selüloz nanofibril (CNF) ve nano kil (NC) etkilerinin araştırmaktır. Polimer matriks olarak PA66, ve destekleyici nano katkı olarak nano kil ve selüloz nanofibriller, çift vidalı ekstruder kullanarak PA66 termoplastik kompozitleri (PA66-TPC) üretilmiştir. Elde edilen TPC'in Termogravimetrik analizi (TGA-DTA) ve derivatif tarama kalorimetri analizi (DSC) gibi termal özellikleri belirlenmiştir. TG-DTA ile yürütülen termal analizler PA66-TPC'nin termal kararlılığının saf polimere göre genellikle daha iyi olduğunu göstermiştir. DSC sonuçlarına göre T_m, T_c ve enerji entalpileri katkı oranlarına bağlı olarak değiştiği bulunmuştur. PA66-TPC'nin kristalinitelerinde katkı oranlarının artmasıyla değiştiği saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler-Poliamid 6.6, termal özellikler, selüloz nanofibril, nano kil, termoplastik kompozitler.

THE EFFECTS OF NANOCCLAYS AND CELLULOSE NANOFIBRILS ON THE THERMAL PROPERTIES OF POLYAMIDE 6.6

Abstract- The aim of this study was to investigate the effect of cellulose nanofibrils (CNF) and nanoclays (NC) on the thermal properties of polyamide 6.6 (PA66). PA66 as a polymer matrix and nanoclays and cellulose nanofibrils as reinforcing nano-fillers were used to prepare the PA66 nanocomposites (P66-TPCs) with helping twin screw extruder. Thermal properties such as thermogravimetric analysis (TGA) and derivative scanning calorimetry (DSC) of the obtained TPCs were determined. Thermal analysis conducted with TG-DTA showed that thermal stability of the P66-TPCs were generally better according to the pure polymers. According to the DSC analysis, T_m, T_c, and energy enthalpy were found to change as depending with the filler loadings. The changes in the crystallinity (X_c) of P66-TPCs was also determined with the addition ratio.

Key Words- Polyamide 6.6, Thermal properties, Cellulose nanofibrils, Nanoclays, Thermoplastic composites.

Bu makale, 4. Uluslararası Mobilya ve Dekorasyon Kongresi'nde sunulmuş ve İleri Teknoloji Bilimleri Dergisi'nde yayınlanmak üzere seçilmiştir

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Polimerik materyaller çok uzun zamandır çeşitli elektronik aletler, otomobil parçalar ve farklı yapı materyalleri gibi endüstriyel ürünlerde farklı amaçlar için çok sık kullanılan yüksek moleküler ağırlığa sahip materyallerdir [1]. Plastik materyaller saf hale kullanımları yanında daha üstün özellikler kazandırmak için farklı mikro ya da nano katkılarla güçlendirilerek kullanılmaktadır [2]. Son yıllarda nanoteknolojik ürünlerin artmasıyla farklı nano katkılar üretilmiş ve plastik materyallerin özellikleri üzerine etkileri araştırılmaktadır. Bu nano-boyutlu materyallerden biri de selüloz nanofibrilerdir [3]. Selüloz nanofibriller, selüloz liflerinden elde edilen ve kimyasal formülleri $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan doğal polimerlerdir. Selüloz doğal halde 10,000'den fazla $\beta(1\rightarrow4)$ bağlı D-glikoz birimlerinden oluşan bir polisakarittir. Selüloz nanofibrillere mikrofibrillerin spiral doğasından dolayı yüksek modül ve dirence sahiptir [4,5]. Selüloz nanofibriller yüksek mekanik özellikler ve önemli avantajlarından dolayı polimer kompozitlerde destek materyali olarak sık kullanılmaktadır [3,6]. PA6.6 polimeri, naylon (PA6) tiplerinden biridir. Ticari olarak naylon 6, naylon 4/6, naylon 6.6, naylon 6.10, naylon 6.12, naylon 11 ve naylon 12 gibi farklı tipleri kullanılabilir. Naylon, üretimlerinde kullanılan diamin ve dibazik asit monomerlerindeki atom sayısına göre çeşitlenmektedir. Naylon 6.6 mühendislik bir termoplastiklerden biridir. Mükemmel direnç ve ısı yalıtımından dolayı naylon 6.6 metal alternatifi materyaller olarak yaygın kullanılmaktadır [7]. PA6.6 kolay işlenmesi ve farklı katkılarla uyumluluğunun daha iyi olması farklı katkılarla üstün özelliklerin elde edilmesini kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle PA6.6 ve farklı nano katkıları ile çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların birinde nano elmas parçacıkları PA6.6 polimerine reaktif ekstruder ile birleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, saf PA6.6 ile karşılaştırıldığında çekme direnci ve çekme modülünün %11.6 ve %20.8 arasında değiştiği belirlenmiştir. Ayrıca yapılan termal ve mekanik özellikler sonunda fonksiyonel mühendislik termoplastiklerinde nano elmasların kullanım potansiyelinin olduğu belirlenmiştir [8]. Yapılan başka bir çalışmada ise, Ishiaku et al. [2004] PA6.6 ile kevlar liflerini %10 oranında karıştırmış ve mekanik ve morfolojik özelliklerini araştırmıştır. Elde edilen sonuçlara göre kevlar lifleri ile polimer matriksin iyi karıştığı mekanik özelliklerde de olumlu özellikler sağladığı belirlenmiştir [9]. Başka bir çalışmada ise, nano ölçekte çok duvarlı karbon nano tüp ile PA6.6 polimeri karıştırılarak yeni bir termoplastik üretilmiştir. Elde edilen sonuçlarda karbon nano tüplerin PA6.6 polimerinin mekanik özelliklerini önemli oranlarda artırdığı saptanmıştır ve en yüksek iyileşmenin ise %2.5 karbon nano tüp ilavesi ile elde edildiği bulunmuştur. Buna karşın morfolojik analizler sonucunda karbon nano tüplerin ciddi oranlarda topaklanma gösterdikleri saptanmıştır. Bunun sonucu olarak nano partiküllerin matriks içerisinde dağılımlarının daha iyi olması için düşük oranlarda ilave edilmesi önerilmiştir. Literatür incelendiğinde nanokil ve selüloz nanofibril kullanılarak yapılan çalışmaların yetersiz olduğu saptanmıştır. Bu çalışmanın amacı üstün özelliklere sahip olan PA6.6 polimerinin nanokil ve selüloz nanofibril katkılarıyla güçlendirilmesi sonucunda termal özelliklerindeki değişimleri incelenmiştir.

2. YÖNTEM (METHOD)

2.1. Materyal (Material)

PA6.6 polimeri İzmitte bir fabrikadan 10 kg'lık bir torba olarak temin edilmiştir. Selüloz nanofibril ve nanokil sırasıyla Rettenmaier & Sohne (JRS) (Almanya) ve Nanocor (Kanada) firmalarından temin edilmiştir.

2.2. Kompozitlerin Hazırlanması (Preparation of the composites)

PA6.6 matriks polimeri ve nano katkı materyalleri olan selüloz nanofibril ve nano kil bir mikser yardımıyla mekanik olarak karıştırılmıştır. Elde edilen bu karışım çift vidalı ekstruder (Aysa

Instruments, Turkey) ile 150°C, 165°C ve 180°C sıcaklıklarda dakikada 5 mm karıştırma hızında karıştırılarak kompozitler hazırlanmıştır. Elde edilen karışım eriğik halinde ekstruder çıkışında su banyosuna girerek sertleşmesi sağlanmıştır. Sertleşen karışım kırıcılarda kırılarak 80°C ± 2°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Kurutulan kompozit yongalar 180°C'daki pres altında kalıplanarak test örnekleri elde edilmiştir.

2.3. Metot (Method)

2.3.1. Termogravimetrik Analiz (Thermogravimetric Analysis-TGA)

TGA örnek ağırlığının; deney sırasındaki sıcaklık veya zamana göre değişiminin ölçülmesidir. DTG de TGA eğrilerinin sıcaklık veya zamana bağlı olarak alınan birinci türevleridir (Aydemir, 2012). Bu değerler ağırlık değişimini göstermektedir. Yaklaşık 10 mg'lık örnekler üzerinden gerçekleştirilen TGA deneyinde Perkin Elmer marka TGA-DTA cihazı kullanılmıştır. Bu deneyde oksidasyonu engellemek için 20 ml/dk akış hızında azot gazı kullanılmıştır. Test esnasında 10°C /dk ısıtma hızıyla sıcaklık oda sıcaklığından 600°C'ye kadar arttırılmıştır.

2.3.2. Diferensiyal Tarama Spektroskopu (Differential Scanning Calorimetry-DSC)

10 mg'lık örnekler üzerinden gerçekleştirilen bu deneyde Perkin Elmer marka DSC cihazı kullanılmıştır. Test esnasında kullanılan sıcaklık hızı 10°C /dk olup sıcaklık 25 – 300°C arasındadır. Bu testte kullanılan azot gazı akışı ise 20 ml/dk'dır. Analiz izoterm noktalarına göre hem soğutma hem de ısıtma şeklinde yapılmıştır. 25°C sıcaklıktan 300°C'a 10°C hızla ısıtılmış burada 5 dakika bekletilmiş, 300°C'den 0°C'a 10°C hızla soğutulmuş burada 5 dakika bekletilmiş, 0°C'dan 300°C'ta 10°C hızla çıkılarak 5 dakika burada bekletilmiş ve son olarak 300°C'tan 25°C'ta 10°C hızla soğutulup deney sonlandırılmıştır. Kristalinite değeri aşağıdaki formül kullanılarak bulunmuştur;

$$X_c (\%) = (\Delta H_m) / (w \times \Delta H_{mo}) \times 100$$

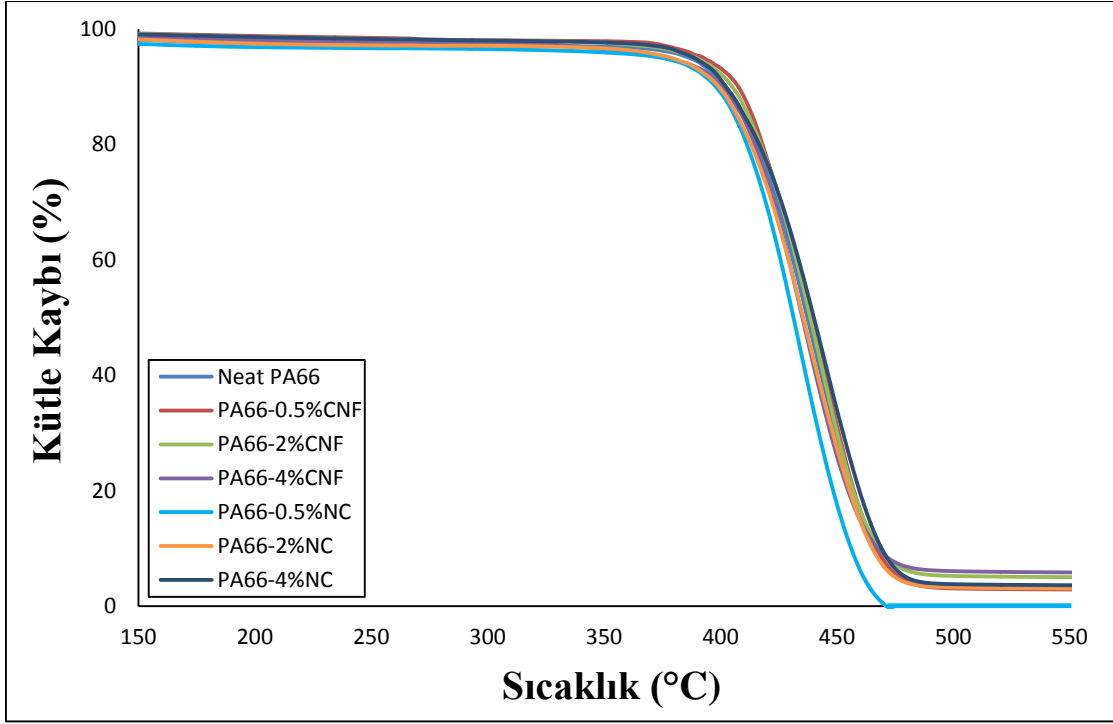
Burada; $X_c (\%)$ = Kristalinite değeri, ΔH_m = Erime entalpisi, w = Ağırlık fraksiyonu, ΔH_{mo} = %100 kristalin haldeki erime entalpisi (196 J/g).

3. BULGULAR (FINDINGS)

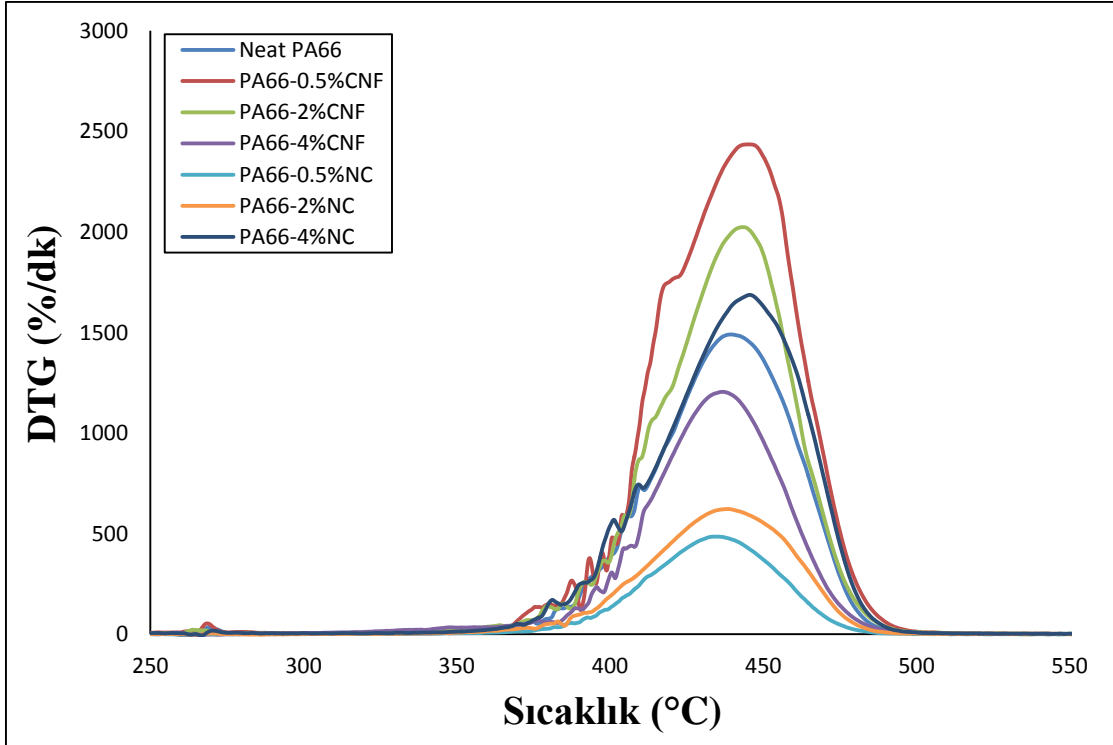
3.1. TGA Analizi (TGA Analysis)

Bu çalışmada PA66 polimerinin termal özellikleri üzerinde %0,5, %2 ve %4 nanokil ve selüloz nanofibril ilavesinin etkileri araştırılmıştır. TGA analizi ile elde edilen kompozitlerin termal kararlılıkları ve DSC analizi ile erime/kristalleşme sıcaklıkları ve entalpi değişimleri incelenmiştir. Şekil 1 ve Şekil 2 nanokil ve selüloz nanofibril ilaveli PA66 termoplastik kompozitlerinin termal kararlılığını göstermektedir. Tablo 1'de Şekil 1 ve 2'de verilen eğrilere ait özetleri göstermektedir. Şekil 1 incelendiğinde kompozitlere ait eğrilerin genellikle birbirlerine yakın sıcaklık dereceleri gösterdiği görülmektedir. Genellikle kompozitler 25°C sıcaklıktan 360°C sıcaklığa kadar benzer bir eğilim göstermektedir. Genellikle bu sıcaklıklar arasında malzemelerin yapılarındaki su ve erken bozunan bileşenlerin uzaklaştığı ifade edilmektedir. 360°C sıcaklıktan sonra kompozitler birbirlerine yakın sıcaklıklarda onset sıcaklık değerleri vererek bozunmaya başlamışlardır. Tonset sıcaklıkları ise 362°C ile 405°C sıcaklıklar arasında değiştiği belirlenmiştir. 405°C sıcaklıktan sonra tüm eğriler benzer bir kütle kaybına uğrarken %0.5NC içeren PA66 kompozitleri daha hızlı kütle kaybına uğramıştır. Bu nedenle 430°C sıcaklıktan sonra diğer örneklerden farklı bir termal kararlılık gösterdiği görülmüştür. Şekil 2'ye bakıldığında ise genellikle kompozitlerin tümünde DTGmax yani maksimum kütle

kaybını verdiği sıcaklık değerleri farklılaşmış ve 435°C ile 450°C sıcaklıklar arasında değiştiği saptanmıştır.



Şekil 1. PA66 termoplastik kompozitlerinin termogravimetrik analizi.



Şekil 2. PA66 termoplastik kompozitlerinin derivatif termal gravimetrik analizi.

Tablo 1 bakıldığı zaman, $T_{10, 50, 80\%}$ (%10, 50, 80 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık) değerlerinin tüm kompozitlerde benzer olduğu görülmektedir. Buna karşın en yüksek ve en

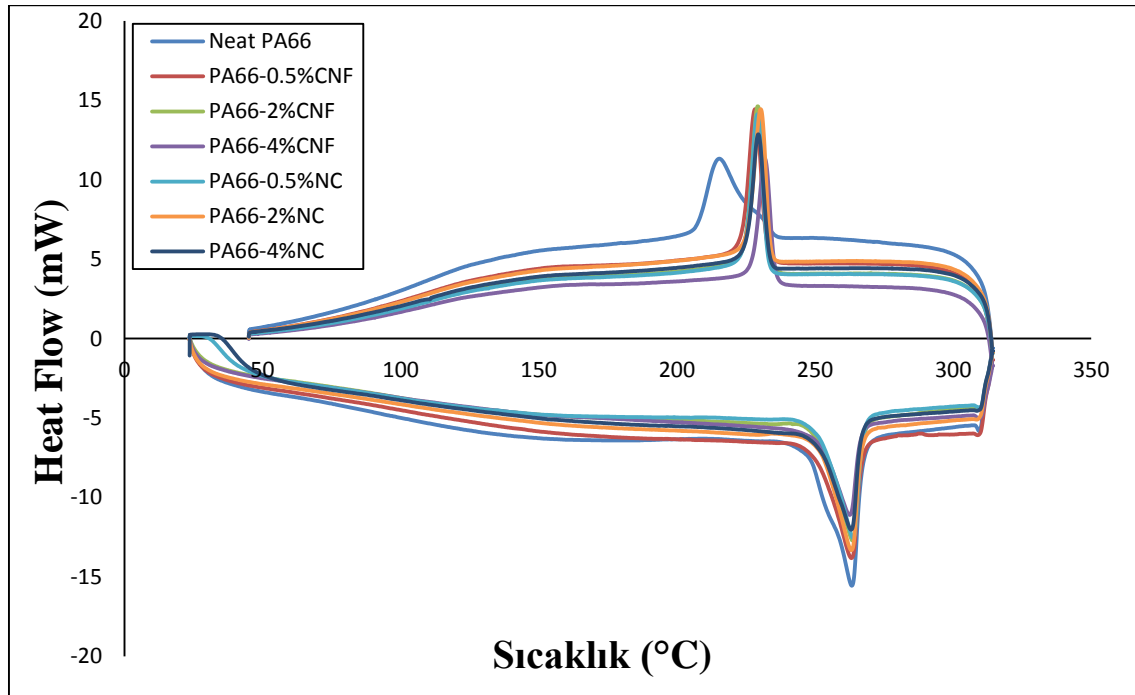
düşük sıcaklık dereceleri $T_{10\%}$ için 0.5CNF ve 0.5NC, $T_{50\%}$ için 4NC ve 0.5NC ve $T_{85\%}$ için ise 4NC ve 0.5NC kompozitlerinde olduğu saptanmıştır. Kütle kaybı değerleri incelendiğinde kütle kaybının genellikle %94-99 arası olduğu belirlenmiştir. En yüksek ve en düşük kütle kayıpları 0.5NC ve 4CNF için belirlenmiştir. En yüksek DTGmax değerleri incelendiğinde en yüksek değeri ise 445.8°C ile 4NC ve en düşük sıcaklık değeri ise 435.1°C ile 0.5NC ilaveli kompozitlerde saptanmıştır.

Tablo 1. PA66 termoplastik kompozitlerinin termal kararlılık eğrilerine ait özet veriler.

Formülasyonlar	TGA (°C)			DTG (°C)	
	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{85\%}$ (°C)	Kütle Kaybı (%)	DTG _{max} (°C)
Neat PA66	402.2	437.3	461.1	96.8	439.5
PA66-0.5%CNF	407.7	438.9	461.5	97.2	445.1
PA66-2%CNF	405.0	438.6	461.6	95.1	443.4
PA66-4%CNF	401.0	435.2	460.0	94.3	437.5
PA66-0.5%NC	398.1	431.3	452.0	99.9	435.1
PA66-2%NC	399.3	435.5	459.9	97.1	438.4
PA66-4%NC	402.4	440.1	464.0	96.5	445.8

3.2. DSC Analiz (DSC Analysis)

PA66 kompozitlerinin nanokil ve selüloz nanofibril ilavesi sonrasında izoterm değişimleri araştırılmıştır. Şekil 3 ve Şekil 4 PA66 kompozitlerinin 1. ve 2. Isıtma-soğutma sonrasında izoterm davranışlarını göstermektedir. Tablo 2 ve 3 ise 1. ve 2. Isıtma-soğutma sonrasındaki eğrilerdeki değişimin özet verilerini göstermektedir.

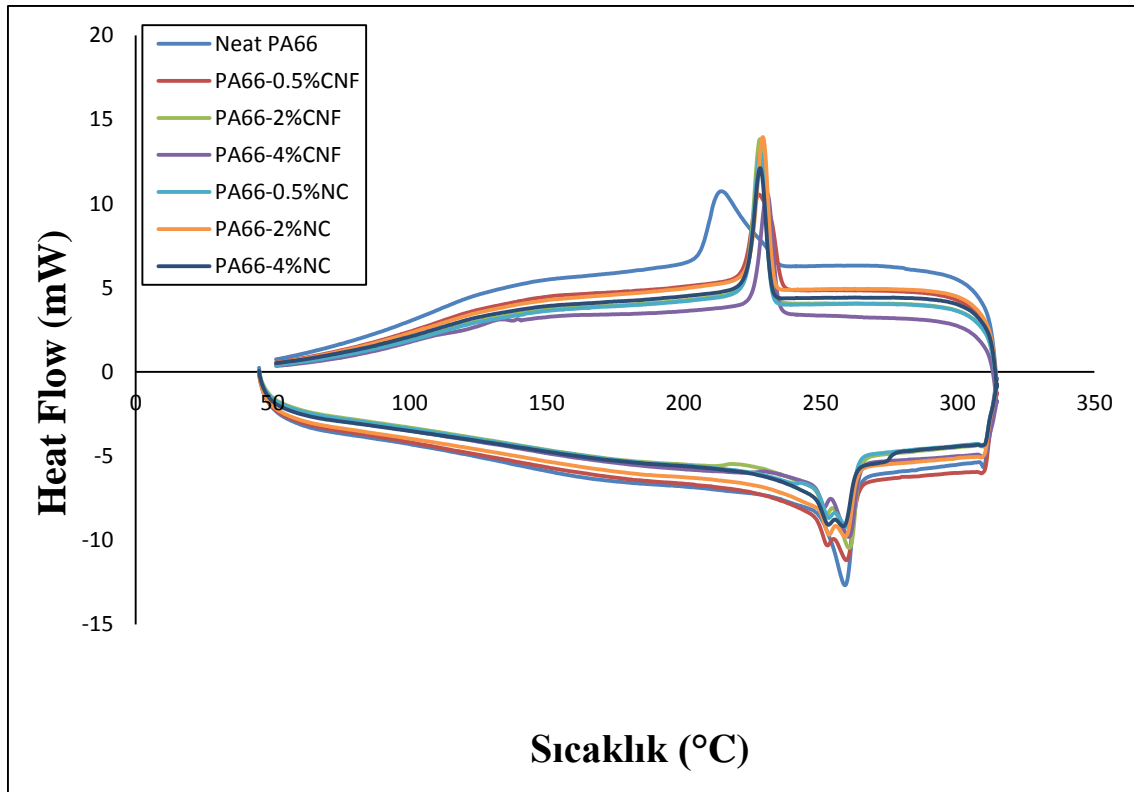


Şekil 3. PA66 termoplastik kompozitlerinin 1. Isıtma-soğutma izotermeleri.

Tablo 2. PA66 termoplastik kompozitlerinin 1. Isıtma-soğutma izoterm eğrilerinin özetleri.

Formülasyonlar	Soğutma		Isıtma		Xc (%)
	Tc (°C)	ΔH_c (J/g)	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)	
Neat PA66	215.3	56.9	263.5	84.4	43.1
PA66-0.5%CNF	228.4	50.1	263.1	68.4	34.9
PA66-2%CNF	229.4	48.9	260.8	67.3	34.3
PA66-4%CNF	231.8	46.7	260.5	60.2	30.7
PA66-0.5%NC	229.4	45.8	260.1	48.5	24.7
PA66-2%NC	230.4	49.9	263.1	49.6	25.3
PA66-4%NC	228.1	43.4	263.2	48.2	24.6

Şekil 3 incelendiğinde saf PA66 polimeri dışında diğer kompozitlerin benzer noktalarda tepe noktaları verdiği görülmektedir. Bu durum da saf PA66'nın 1.ısıtma-soğutma sonunda nano katkılarından termal özellikleri üzerinde değişim sağladığı söylenebilir. Tablo 2'ye göre, nano katkı sonrası hem Tc hemde Tm değerlerinde değişim olduğu belirlenmiştir. Kristalinite oranları incelendiğinde ise katkı maddelerinin kristaliniteyi düşürdüğü görülmüştür. Şekil 4 aynı kompozitlerin 2. Isıtma-soğutma sonrasında izoterm değişimlerini göstermektedir.



Şekil 4. PA66 termoplastik kompozitlerinin 2. Isıtma-soğutma izotermeleri.

2. ısıtma-soğutma sonrasında 1.ısıtma-doğutma sonrasında oluşan trende benzer bir davranış olduğu saptanmıştır. Buna karşın 2. Isıtma-soğutma sonrasında oluşan tepe noktalarının daha düşük sıcaklıklarda meydana geldiği göze çarpmıştır. Ayrıca erime tepe noktası oluşumunda onset noktasında Tm tepe noktaları oluşumundan önce küçük bir tepe oluşumu saptanmıştır. Tablo 3 incelendiğinde ise Tablo 2'ye benzer bir trend oluştuğu görülmektedir. Buna karşın

yukarıda bahsedildiği gibi Tc ve Tm sıcaklıklarında tepe noktalarının genellikle 1-10°C arasında daha düşük sıcaklıklarda olduğu saptanmıştır.

Tablo 3. PA66 termoplastik kompozitlerinin 2. Isıtma-soğutma izoterm eğrilerinin özetleri.

Formülasyonlar	Soğutma		Isıtma		Xc (%)
	Tc (°C)	ΔH_c (J/g)	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)	
Neat PA66	213.8	64.2	259.1	48.3	24.6
PA66-0.5%CNF	227.5	45.9	259.9	40.4	20.6
PA66-2%CNF	228.2	46.2	251.8	30.2	15.4
PA66-4%CNF	230.7	46.6	251.2	28.4	14.5
PA66-0.5%CNF	228.2	43.8	252.7	25.8	13.2
PA66-2%CNF	229.1	43.1	252.9	26.8	13.7
PA66-4%CNF	229.6	43.8	252.7	24.2	12.3

4. SONUÇ VE TARTIŞMA (CONCLUSION AND DISCUSSION)

Selüloz nanofibril ve nanokil katkı maddeleri naylon 6.6 (PA66)'ya ilave edilmiş ve kompozitler çift vidalı ekstruder yardımıyla hazırlanmıştır. Elde edilen kompozitlerin termal özelliklerindeki değişimler termogravimetrik analiz (TGA) ve derivatif tarama kalorimetresi (DSC) ile incelenmiştir. TGA sonuçlarına göre genellikle kompozitlerin benzer davranış gösterdikleri buna karşın %0,5 NC içeren kompozitler ise diğer kompozitlere göre daha erken bozunma ve yarılanma sıcaklığı verdiği saptanmıştır. Kütle kaybı sonuçlarına göre en düşük kütle kaybı %4 CNF içeren PA66 kompozitlerde meydana geldiği belirlenmiştir. DSC analizine göre ise saf PA66 polimerine göre kompozitlerin Tc değerleri daha yüksek sıcaklıklarda tepe noktası gösterirken, Tm sıcaklıkları ise daha düşük sıcaklıklarda tepe noktaları gösterdiği saptanmıştır. Bu durumda kompozitlerin saf PA66 göre daha hızlı sertleşeceğini buna karşın daha erken erime davranışı göstereceği söylenebilir. Yapılan diğer çalışmalarda da genellikle Poliamid polimerine selülozik lif ve kil katkıları sonucunda saf Poliamid polimerinin termal özelliklerini iyileştirdiği belirlenmiştir (Correa et al., 2014; Xu, 2016).

Teşekkür

Bu çalışma Bartın Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü tarafından 2014-FEN-A-008 nolu projeyle desteklenmiştir.

5. KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1]. Kruenate, J., Tongpool, R. Panyathanmaporn, T. (2004). Optical and Mechanical Properties of PP Modified by Metal Oxides. *Surface and Interface Analysis*, 36: 1044 – 1047.
- [2]. Mittal, V. (2010). *Optimization of Polymer Nanocomposites Properties*. Wiley, ISBN: 978-3-527-32521-4, p. 440.
- [3]. Aydemir, D. (2015). Morphological and Thermal Properties of Cellulose Nanofibrils Reinforced Epoxy Nanocomposites. *Drvna Industrija*, 66 (1): 35-40.
- [4]. Klemm, D.; Heublen, B.; Fink, H. P.; Bohn, A., 2005: Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material, *Angewandte Chemie International Edition*, 44: 3358-3393 <http://dx.doi.org/10.1002/chin.20053623>

- [5]. Ichhaporia, P. K., 2008: Composites from Natural Fibers. PhD, North Carolina State University, North Carolina, USA.
- [6]. Aydemir, D., Gunduz, G., Asik, N., Wang, A. (2016). The Effects of Poly(vinyl acetate) Filled with Nanoclay and Cellulose Nanofibrils on Adhesion Strength of Poplar and Scots Pine Wood. *Drvna Industrija*, 67 (1):17-24.
- [7]. URL-1 (2016). Poliamide 66 properties: <http://www.plasticprop.com/articles/pa66pa66-properties-experiences-and-useful-links>.
- [8]. Choi, E., Kim, K., Kim, C. (2016). Reinforcement of nylon 6,6/nylon 6,6 grafted nanodiamond composites by in situ reactive extrusion. *Scientific Reports* 6, Article number: 37010.
- [9]. URL-2, 2004- <http://www.4spe.org/Resources/resource.aspx?ItemNumber=7801>.
- [10]. Corrêa, A. C., de Moraes Teixeira, E., Carmona, V. B., Teodoro, K. B. R., Ribeiro, C., Mattoso, L. H. C., & Marconcini, J. M. (2014). Obtaining nanocomposites of polyamide 6 and cellulose whiskers via extrusion and injection molding. *Cellulose*, 21(1), 311-322.
- [11]. Xu, J. (2016). Evaluation of Mechanical Properties of Recycled Polyamide -Cellulose Fiber Composite. University of Waterloo, Applied Science in Chemical Engineering, Ontario, Canada, 170 p.