






Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Cam Bilya Katkılı Poliamit 6.6 Kompozitlerin Mekanik ve Mikroyapı Özelliklerine Cam Bilya Katkı Oranının Etkisi

 Hüseyin ÜNAL^{a,*},  Salih Hakan YETGİN^b,  Veysel Furkan ÜNAL^c

^a *Metaller ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Sakarya, TÜRKİYE*

^b *Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Tarsus Üniversitesi, Tarsus/Mersin, TÜRKİYE*

^c *Dept. of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Johannes Kepler University, Linz, AUSTRIA,*

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: unal@subu.edu.tr

DOI: 10.29130.dubited.1030031

ÖZ

Bu çalışma, katkısız poliamit 6.6 (PA6.6) ile ağırlıkça %10-20-30 oranlarında cam bilya içeren poliamit 6.6 kompozitlerin mekanik ve mikroyapı özelliklerini incelemek için yapılmıştır. Cam bilya katkılı Poliamit 6.6 kompozitler, endüstriyel tip ikiz vidalı bir ekstrüder makinesinde granül formda üretilmiştir. Deneylerde kullanılan mekanik test numuneleri geleneksel enjeksiyon makinesi kullanılarak basılmıştır. Çalışma sonucunda, PA6.6 polimerine ilave edilen cam bilya çekme dayanımını, kopmadaki uzama miktarını ve charpy darbe dayanımını azaltırken elastiklik modülünü artırmıştır. Mikroyapı incelemeleri için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Mikroyapı incelemelerinde cam bilyaların polimer matris içinde homojen olarak dağıldığı gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Poliamit 6.6, Cam bilya, Mekanik özellikler

The Effect of Glass Beads Content on the Mechanical and Microstructural Behavior of Glass Beads Filled Polyamide-6.6 Composites

ABSTRACT

This study was carried out to investigate the mechanical and microstructural properties of unfilled polyamide 6.6 (PA6.6) and polyamide 6.6 composites containing glass beads in different ratios (10-20-30% by weight). Glass beads filled polyamide 6.6 composites were produced in granule form in an industrial type twin screw extruder machine. The mechanical test specimens used in the experiments were molded using a conventional injection molding machine. As a result of the study, glass beads filled to PA6.6 polymer matrix decreased the tensile strength, elongation at break and charpy impact strength, while increasing the modulus of elasticity. Scanning electron microscope (SEM) was used for microstructure studies. In the microstructure investigations, it was observed that the glass beads were homogeneously dispersed in the polymer matrix.

Keywords: Polyamide 6.6, Glass bead, Mechanical properties

I. GİRİŞ

Poliamit 6.6 (PA6.6) polimeri, otomotiv, ambalaj, tekstil, elektrik/elektronik sektörlerinde yaygın olarak kullanılan, yüksek sıcaklığa, üstün aşınma direncine, yüksek kimyasal dirence sahip yarı-kristal yapıya sahip bir mühendislik polimeridir. Ancak, mekanik özelliklerin sınırlı olması, düşük ısıl deformasyon sıcaklığı, yüksek nem alma ve ölçüsel kararsızlığı yapısal bileşenlerde kullanımını sınırlamaktadır. Yeni özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesinde etkili, basit ve ekonomik yollardan birisi farklı morfolojilere sahip cam elyaf, karbon elyaf, talk, kalsiyum karbonat ve cam bilya gibi katkıların polimer matrislere ilave edilmesidir [1]-[4]. Elyaf gibi mukavemet artırıcı katkıların ilave edilmesi dayanımı ve rijitliği önemli derecede artırırken nem alma kapasitesini azaltmaktadır [5]. Cam bilyalar ise termoplastik ve termoset kompozitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirmek için öne çıkan katkı malzemeleri olarak kabul edilmektedir. Cam bilyalar, malzemenin izotropisi birincil öneme sahip olduğunda, polimer matrisinde gerilme oluşumuna ve dolayısıyla kompozitlerin erken deforme olmasına yol açan keskin kenarları olan diğer uzun elyaflar veya düzensiz şekilli katkıların aksine matrisinde bir stres konsantrasyonu kaynağı yaratmazlar [6]. Ayrıca cam bilyalar, mükemmel kimyasal ve termal kararlılığa, pürüzsüz yüksek küresel yüzey alanına, yüksek mekanik özelliklere ve akışkanlığa sahiptirler [3], [7]-[12].

Geçmişten günümüze kadar cam bilya katkı polimer kompozitlerin gerek mekanik özellikleri gerekse termal ve tribolojik özellikleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Cam bilya katkı polimerler için daha önce yapılan literatür taraması ve sonuçları Tablo 1’de verilmiştir. Yapılan bu çalışmalarda genellikle cam bilya miktarının ve cam bilya çapının kompozitin özelliklerine etkisi incelenmiştir. Liang ve Li [9] farklı çaplarda (4-35-219 µm) ve ağırlıkça %5-10-15-20 oranlarında cam bilya katkı PP kompozitlerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda artan cam bilya katkı oranı ile kompozitin çekme ve akma dayanımlarının azaldığı ancak elastiklik modülü ve darbe dayanımının ise arttığı belirtilmiştir. Ayrıca, küçük çaplı cam bilyaya sahip kompozitlerin mekanik özelliklerinin daha iyi olduğu belirtilmiştir. Tang ve arkadaşları da [8] 4-11-66µm çapa sahip ve ağırlıkça %5-10-20-30 oranlarında cam bilya katkı polipropilen (PP) kompozitlerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmaları sonucunda kompozitin artan cam bilya oranı ile elastiklik modülünün lineer olarak, darbe dayanımının ise hafif bir şekilde arttığını, ancak çekme dayanımının azaldığını belirtmişlerdir. Aynı zamanda cam bilya çapının artması ile kompozitin çekme dayanımının azaldığı da belirtilmiştir. Norwinski ve arkadaşları ise [12] %15-20-30 oranlarında talk, %30-40 oranlarında cam elyaf ve %30 oranında hem içi dolu hem de içi boş cam bilya katkı PP kompozitlerin termo-mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, depolama modülünün deneylerde kullanılan katkının fiziksel özelliklerine, türüne ve miktarına bağlı olarak değiştiğini belirlemişlerdir. Katkı maddelerinin tamamının depolama modülünü artırdığını tespit etmişlerdir. depolama modülü üzerinde en az etkiye sahip katkının cam bilyalar olduğu, depolama modülü ve termal kararlılık için en etkili katkı türünün cam elyafın olduğu belirtilmiştir. Botan ve arkadaşları [13] %10, 20 ve 30 oranlarında cam küre katkı poli-bütillen-tereftalat (PBT) kompozitlerinde cam küre oranının PBT’nin mekanik özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda artan cam küre miktarına bağlı olarak kompozitin elastiklik modülü artarken kopma dayanımını ve kopmadaki % uzama değerleri azalmıştır. Ji-Zhao [14] farklı çaplarda (11-93-114µm) ve farklı oranlarda (%10-20-30-40) cam bilya katkı alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) kompozitlerin termo-mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda cam bilya miktarının artması ile depolama modülünün arttığı, küçük çaplı cam bilyaların büyük çaplı olanlara göre depolama modülünü daha fazla artırdığı belirtilmiştir. Bongiorno ve arkadaşları [15] ağırlıkça %15 oranında talk ve cam bilya katkı yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) kompozitlerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda tüm sıcaklık aralıklarında talk katkısının cam bilyaya göre depolama modülünü daha fazla artırdığı belirtilmiştir. Talk katkı YYPE kompozitlerin akma dayanımı, minimum %12 ve maksimum %16 oranlarında artarken cam bilya katkı YYPE kompozitlerin akma dayanımı minimum %9 ve maksimum %10 oranında azalmıştır. Hem talk hem de cam bilya katkıların kopmadaki % uzama değerlerini azalttığı belirtilmiştir. Yang ve arkadaşları [7] %5-10-15-20 oranlarında ve 2-3 ve 5 µm çaplarındaki cam bilya katkı Lineer alçak yoğunluklu Polietilen (LAYPE) kompozitlerinin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, 2µm çapında ve %15 oranında cam bilya katkı kompozit hariç

elastiklik modülü değerlerinin arttığı belirtilmiştir. Akma dayanımının ise %31 oranında arttığı belirtilmiştir. Cam bilya çapının kopmadaki % uzama değerini pek etkilemediği ancak darbe dayanımını artırdığı belirtilmiştir. 5µm çapındaki cam bilya katkılı kompozitlerde artan cam bilya oranına bağlı olarak elastiklik modülünün değişmediği, akma dayanımının ise %35 oranında arttığı belirtilmiştir. Cam bilya miktarına göre de kopmadaki % uzama değerinin değişmediği darbe dayanımının ise %20 cam bilya içeriğinde %40 oranında arttığı belirtilmiştir. Hashemi [16] %10-20-30 oranlarında kısa E-cam elyaf ve cam bilya katkılı akrilonitril-butadien-stiren (ABS) kopolimer kompozitlerinin farklı sıcaklıklar (25-100 °C) altındaki mekanik özelliklerini incelemişlerdir. ABS polimerine ilave edilen cam elyaf, kompozitin çekme dayanımı ve elastiklik modülünü artırmıştır. Ancak cam bilya katkılı ABS kompozitlerinde ise cam bilya miktarına bağlı olarak çekme dayanımı azalırken elastiklik modülü artmıştır. Deney ortam sıcaklığının artması ile ABS kompozitin hem çekme dayanımı hem de çekmedeki elastiklik modülü değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Liang [10] %5-10-15-20 oranlarında cam bilya katkılı ABS kompozitlerin çekme ve eğilme özelliklerini incelemişlerdir. Artan cam bilya oranı ile çekmedeki elastiklik modülünün ve eğilme dayanımının arttığı, %5 cam bilya oranında ise kompozitin akma dayanımının ve kopmadaki % uzama değerinin arttığı bu değerden sonra ise azaldığı belirtilmiştir. Ermiş ve arkadaşları [17] %10-15 ve 20 oranlarında cam bilya katkılı polivinil-klorür (PVC) kompozitlerin mekanik ve tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. PVC polimerine ilave edilen cam bilya katkı oranı ile kompozitin çekme dayanımı, kopma uzaması, sürtünme katsayısı ve aşınma oranı değerleri azalırken çekmedeki elastiklik modülü ve sertlik değerleri artmıştır. Wang ve arkadaşları [18] lazer sinterlenmiş Poli-eter-keton (PEK) polimeri ile %20 oranında cam bilya katkılı PEK polimer kompozitlerin termal genişleme ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. PEK polimerine ilave edilen cam bilya katkısı, kompozitin çekme dayanımını pek etkilememiş ancak sertlik değerlerini artırmıştır. Cam bilya oranının artması ile kompozitin kristallenme oranı %53.3'ten %51.6'ya azalmıştır. PEK polimerine ilave edilen cam bilya ile termal genişleme de azalmıştır. Connor ve Dowling [11] %40 oranında cam bilya katkılı poliamit-12 (PA12) polimer kompozitlerinin termal ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Termal testler sonucunda ergime sıcaklığının değişmediği ancak kristallenme sıcaklığının 4 °C arttığı kristallenme oranının ise cam bilya ilavesi ile %26'dan %18'e azaldığı belirtilmiştir. Cam bilya ilavesi ile kompozitin çekme dayanımı %39, eğilme dayanımı %15 oranında azalırken çekmedeki elastiklik modülü %85 ve eğilmedeki elastiklik modülü %36 oranında artmıştır. Huang ve arkadaşları [19] hacimsel olarak %1.1-31.1 oranlarında cam küre katkılı PA6 kompozitlerinin mekanik ve termal özelliklerini incelemişlerdir. Cam bilya ilavesi ile PA6 kompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı (Tg) artmıştır. Artan cam bilya miktarı ile çentikli izod darbe dayanımı ve çekme dayanımı azalırken çekmedeki elastiklik modülü artmıştır. Termal testler sonucunda ergime sıcaklığının değişmediği ancak termal kararlılığın arttığı belirtilmiştir. Ranganathan ve arkadaşları [5] ergiyik biriktirme modellemesi (FDM) yöntemini kullanarak ürettikleri %10-20-30 oranlarında cam elyaf ve cam bilya katkılı PA6 kompozitlerin termal özelliklerini incelemişlerdir. PA6 polimerine ilave edilen cam elyaf ve cam bilyalar kompozitin termal iletkenliğini ve ısıl sapma sıcaklığını (HDT) artırmıştır. %30 oranında cam bilya katkı içeriğinde termal iletkenliğin %140 oranında, ısıl sapma sıcaklığının ise %233 oranında arttığı belirtilmiştir. Termal özelliklerin gelişmesinde cam bilya katkının daha etkili bir katkı türü olduğu belirtilmiştir. Unal [20] %10-15-20-25-30 oranlarında talk ve cam bilya katkılı PA6 kompozitlerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Artan katkı miktarı ile kompozitin çekme dayanımı ve elastiklik modülü artarken darbe dayanımı ve kopma uzaması azalmıştır. Mekanik özellikler açısından en iyi katkı oranının %10-20 olduğu belirtilmiştir. Kovacs ve Solymossy [21] farklı oranlarda ve farklı çaplardaki cam bilya katkılı PA6 kompozitlerin kalıpta çekme oranı ile çekme dayanım özelliklerini incelemişlerdir. Cam bilya miktarı ve cam bilya çapının artması ile kompozitin kalıpta çekme oranının ve çekme dayanımı değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Kuram [3] katkısız PA6, %15 cam bilya katkılı PA6, %15 cam elyaf katkılı PA6 ve farklı oranlarda cam bilya ve cam elyaf katkılı PA6 karışımların mekanik, termal, reolojik ve morfolojik özelliklerini incelemişlerdir. Cam elyaf ve cam bilya ilavesi ile PA6 polimer kompozitinin gevrekliği artmıştır. Cam elyaf ilavesi ile kompozitin eğilme, darbe ve çekme dayanımları artarken cam elyaf/cam bilya karışımı çekme ve eğilme dayanımlarını azaltırken darbe dayanımını artırmıştır. Cam elyaf ve cam bilya, ergiyik akış indeksi değerlerini azaltırken termal kararlılığı artırmıştır. PA6 polimeri α- ve γ-kristalin formuna sahipken PA6 kompozitler γ-kristalin formunda elde edilmiştir. Shibata ve arkadaşları [1] %5 ve %20 oranında pirinç unu seramiği, %5 ve %20 oranında cam bilya, %20

oranında cam elyaf ve %20 oranında karbon elyaf takviyeli PA6.6 kompozitlerin mekanik ve tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. PA66 polimerine ilave edilen seramik esaslı katkıları ile kompozitin elastiklik modülünün ve Vickers sertliğinin arttığı belirtilmiştir. %20 oranında cam bilya katkılı PA66 kompoziti hariç çekme dayanımının arttığı belirtilmiştir. PA66 polimerine ilave edilen katkıların sürtünme katsayısı ve aşınma oranını değerlerini azalttığı belirtilmiştir. Shibata ve arkadaşları [22] yaptıkları diğer bir çalışmada %8 ve %26 oranlarında pirinç unu seramiği ve cam bilya katkılı PA6.6 kompozitlerin mekanik, termal ve tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. PA6.6 polimerine ilave edilen pirinç unu seramiği ve cam bilya katkıları kompozitin çekme dayanımını, elastiklik modülünü ve Vickers sertliğini artırmış, camsı geçiş sıcaklığının değişmediği tespit edilmiştir. Ergiyik sıcaklığının yaklaşık 3 °C azaldığı, kristallenme oranının ise katkı türü ve miktarına bağlı olarak azaldığı belirtilmiştir. Artan P.V (basınçxhız) değeri ile pirinç unu seramiği katkılı PA6.6 kompozitlerin sürtünme katsayısı pek değişmezken cam bilya katkılı PA6.6 kompozitlerin sürtünme katsayısı hafif bir şekilde azalmıştır. Katkısız PA6.6 polimerine göre PA6.6 kompozitlerin aşınma oranı düşük elde edilmiştir. Ulric ve arkadaşları [23] farklı oranlarda harmanladıkları PA6.6/PP karışımına hacimsel olarak %10 oranında ilave ettikleri cam bilyanın mikroyapı ve mekanik özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda cam bilyaların PA6.6 polimeri tarafından sarıldığı, çekme dayanımı ve elastiklik modülü değerlerinin arttığı, kristallenme derecesinin ise azaldığı belirtilmiştir. Liang ve arkadaşları [24] ekstrüzyon yöntemi ile ürettikleri cam küre katkılı PA6.6 kompozitlerin mekanik özelliklerini ve kristallenme davranışlarını incelemişlerdir. %4'ten daha düşük oranda cam küre katkı içeriğinde PA66 esaslı kompozitin katkısız PA66 polimerinin değerlerine yakın değerler elde edildiği ancak bu oranın üzerinde katkı ilave edildiğinde kompozitin, sertlik ve çekme dayanımının önemli oranda arttığı belirtilmiştir.

Tablo 1. Cam bilya katkılı polimerler için literatür taraması ve sonuçları.

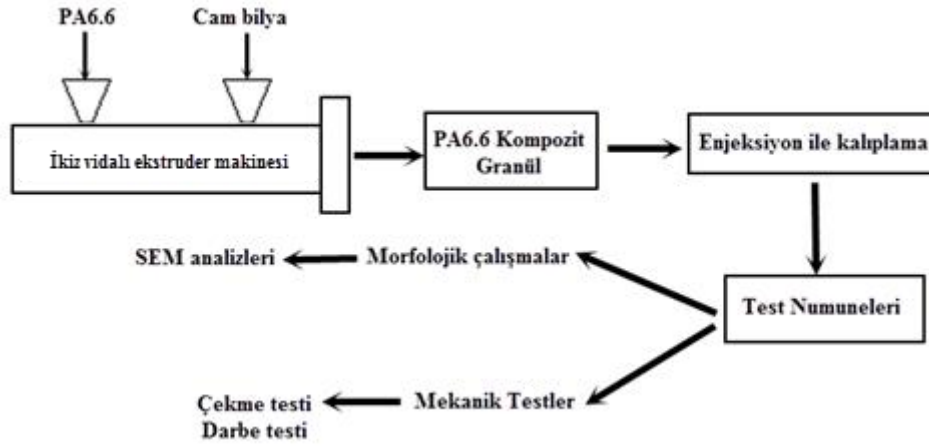
Referans	Matris malzemesi	Cam bilya oranı (% Ağırlıkça)	Cam bilya çapı (µm)	DeneySEL sonuçlar
7	LDYPE	5-10-15-20	2-3-5	Elastiklik modülü artmış, cam bilya çapı ve miktarının kompozitin kopma uzamasını etkilemediği ancak darbe dayanımını artırdığı belirtilmiştir.
8	PP	5-10-20-30	4-11-66	Elastiklik modülü artmış, çekme dayanımı ve darbe dayanımı azalmıştır. Cam bilya çapının artması ile çekme dayanımı azalmıştır.
9	PP	5-10-15-20	4-35-219	Çekme ve akma dayanımı azalmış, elastiklik modülü ve darbe dayanımı artmıştır. Küçük çaplı cam bilyaya sahip kompozitlerin mekanik özelliklerinin daha iyi olduğu belirtilmiştir.
10	ABS	5-10-15-20	70	Çekmedeki elastiklik modülü, eğilme dayanımı artmıştır. %5 cam bilya miktarında akma dayanımı ve kopma uzaması artmış, bu değerden sonra azalmıştır.
11	PA12	40-Hacimsel	58	Çekme dayanımı, eğilme dayanımı, kopma uzaması azalmış, çekmedeki elastiklik modülü ve eğmedeki elastiklik modülü artmıştır.
12	PP	15-20-30-Talk 30-40-Cam elyaf 30-Cam bilya	---	Depolama modülü artmış, cam elyafın en etkili katkı türü olduğu belirtilmiştir.
13	PBT	10-20-30	---	Elastiklik modülü artmış, kopma dayanımı ve kopma uzaması azalmıştır.
14	DYPE	10-20-30-40	11-93-114	Depolama modülü artmış, küçük çaplı cam bilyalar, büyük çaplı olanlara göre depolama modülünü artmıştır.
15	YYPE	15talk 15 Cam bilya	Talk: <1*~10 Cam bilya:8	Talk katkılı YYPE kompozitlerin akma dayanımı artarken cam bilya katkılı YYPE kompozitlerin akma dayanımı azalmıştır. Hem talk hem de cam bilya hibrit kompozitlerin kopmadaki % uzama değerleri azalmıştır.
16	ABS	10-20-30 Talk 10-20-30 CB	Talk: 6000*10 Cam bilya:12-26	Cam bilya miktarına bağlı olarak çekme dayanımı azalırken çekmedeki elastiklik modülü artmıştır. Sıcaklığın artması ile hem çekme dayanımını hem de elastiklik modülü azaltmıştır.
17	PVC	10-15-20	<2	Çekme dayanımı, kopma uzaması, sürtünme katsayısı ve aşınma oranı azalmıştır. Çekmedeki elastiklik modülü ve sertlik artmıştır.
18	PEK	20	16-27.5	Çekme dayanımı etkilenmeden sertlik değerleri artmıştır. Kristallenme oranı azalmış, Termal genişleme azalmıştır.
5	PA6	10-20-30-Cam elyaf 10-20-30-Cam bilya	---	Cam elyaf ve cam bilyalar termal iletkenliği ve ısı sapma sıcaklığını artırmıştır. Cam bilyanın termal özelliklerin gelişiminde daha etkili olduğu belirtilmiştir.
19	PA6	1.4-31.1-Hacimsel	4	Camsı geçiş sıcaklığı, çekmedeki elastiklik modülü artmıştır. Çentikli izod darbe dayanımı ve çekme dayanımı azalmış, Ergime sıcaklığı değişmemiş ancak termal kararlılık artmıştır.
1	PA6.6	Pirinç unu seramiği Cam bilya Cam elyaf Karbon elyaf	Cam bilya: 5	Seramik esaslı katkıları ile birlikte elastiklik modülü ve Vickers sertliği artmış, %20 cam bilya katkılı PA66 kompoziti hariç çekme dayanımı artmıştır. Seramik katkıları ile birlikte sürtünme katsayısı ve aşınma oranı değerleri azalmıştır.

22	PA6.6	%8-%26Pirinç unu seramiği %8-%26 Cam bilya	Pirinç unu seramiği:4.9 Cam bilya:5	Pirinç unu seramiği ve cam bilya, çekme dayanımını, elastiklik modülünü ve Vickers sertliğini artırmıştır. Camı geçiş sıcaklığı değişmemiş, ergiyük sıcaklığı 3 °C azalmış, kristallenme oranı ise katkı türü ve miktarına bağlı olarak azalmıştır.
20	PA6	10-15-20-25-30-Talk 10-15-20-25-30-Cam bilya	Talk: 6-9 Cam bilya:---	Çekme dayanımı ve modülü artmış, darbe dayanımı ve kopma uzaması azalmıştır.
21	PA6	10-20-30-40	11, 85, 156, 203	Cam bilya miktarı ve cam bilya çapının artması ile kalıpta çekme oranı ve çekme dayanım değerleri azalmıştır.
23	PA6.6/PP	%10-Hacimsel	40	Çekme dayanımı ve elastiklik modülü artmış, kristallenme derecesi azalmıştır.
3	PA6	15-Cam elyaf 15-Cam bilya	Cam elyaf:4000*10 Cam bilya:5	Cam elyaf ilavesi ile eğilme, darbe ve çekme dayanımları artarken cam elyaf/cam bilya karışımı ile kompozitin çekme ve eğilme dayanımları azalırken darbe dayanımı artmıştır. Cam elyaf ve cam bilya, malzemenin ergime akış indeksi değerlerini azaltırken termal kararlılığı artırmıştır.

Literatür taraması incelendiğinde cam bilya katkılı polimer kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerinin geniş bir şekilde çalışıldığı ancak farklı oranlarda cam bilya katkılı PA6.6 kompozitleri ile ilgili Shibata ve arkadaşları [1], [22] tarafından yapılan çalışmalar dışında literatür çalışmasına rastlanılmamıştır. Shibata ve arkadaşları [1] tarafından yapılan çalışmada pirinç unu seramiği, cam bilya, karbon fiber ve cam fiber gibi katkıları ile bu katkıların miktarına bağlı olarak PA6.6 polimerinin mekanik ve tribolojik özellikleri incelenirken Shibata ve arkadaşları [22] tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise hacimsel olarak %8 ve %26 oranlarında pirinç unu seramiği ve cam bilya katkılı PA6.6 kompozitlerinin mekanik ve tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada ise ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama yöntemleri ile üretilen %10-20-30 oranlarındaki cam bilya katkılı PA6.6 kompozitlerin mekanik özellikleri incelenmiştir.

II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

LanXess firmasından temin edilen Durethan B40SK ticari isimli otomotiv ve elektrik sektöründe enjeksiyonla kalıplanabilen malzemelerde kullanmaya uygun Poliamit 6.6 polimeri çalışmada matris malzemesi olarak kullanılmıştır. Cam bilya katkı malzemesi ise 2.5 g/cm³ yoğunluklu ve 6 mohs sertliğinde ortalama 30-40 µm çapında Kuhmichel firmasından temin edilmiştir. Farklı oranlarda cam bilya katkılı PA6.6 kompozitlerin granül üretiminde Cooperion marka ZSK 26 ikiz vidalı bir ekstrüzyon makinası kullanılmış, test numunelerinin basılmasında ise Haitian marka MA2000 model bir enjeksiyon makinası kullanılmıştır. Ekstrüzyon prosesinde besleme hunisi ile ekstrüzyon kalıbı arasındaki sıcaklık dağılımı 250-290 °C olarak belirlenmiştir. Ekstrude edilen cam bilya katkılı PA6.6 polimer granüller 80°C'de 6 saat Nüve marka KD40 model etüvde kurutulduktan sonra enjeksiyon kalıplama yöntemi ile çekme ve darbe numuneleri üretilmiştir. Enjeksiyon basıncı 100 bar olarak ayarlanmıştır. Enjeksiyon kalıplama prosesinde besleme hunisi ve kalıp arasındaki sıcaklık dağılımı 255-285 °C olarak seçilmiştir. Tablo 2'de kullanılan malzemeler ve üretim şartları ile Şekil 1'de üretim aşamalarının şematik gösterimi verilmiştir. Çekme testleri ISO 527-1 (ASTM D638) standardına uygun olarak Zwick Roell Z-010 makinesinde, oda sıcaklığında ve 5mm/min. çekme hızında yapılmıştır. Charpy darbe deneyleri TS EN ISO 179-1 standardına uygun olarak Zwick B5113 darbe makinesinde yapılmıştır.



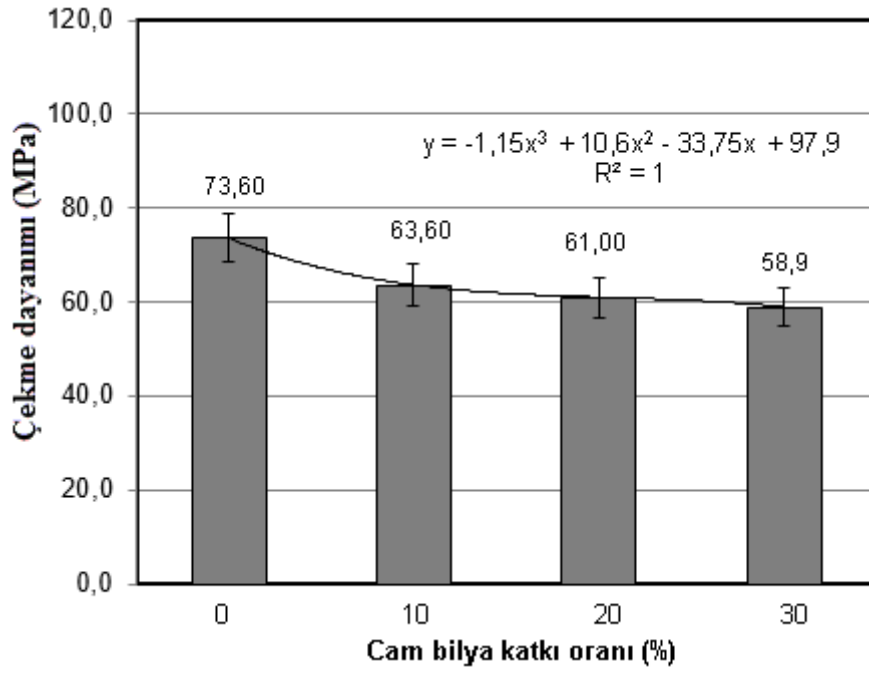
Şekil 1. PA6.6/cam bilya kompozit malzeme üretim aşamalarının şematik gösterimi.

Tablo 2. Kullanılan malzemeler ve üretim şartları.

Sıra No	PA 6.6 katkı oranı (%)	Cam bilya katkı oranı (%)	Kısaltma	Proses şartları
1	100	-	PA6.6	*Çift vidalı ekstruder makinesi ısıtıcı sıcaklık aralığı: 250-290 °C.
2	90	10	PA6.6-10CB	*Enjeksiyon makinesi ısıtıcı sıcaklık aralığı: 255-285 °C.
3	80	20	PA6.6-20CB	
4	70	30	PA6.6-30CB	*Enjeksiyon basıncı:100 bar

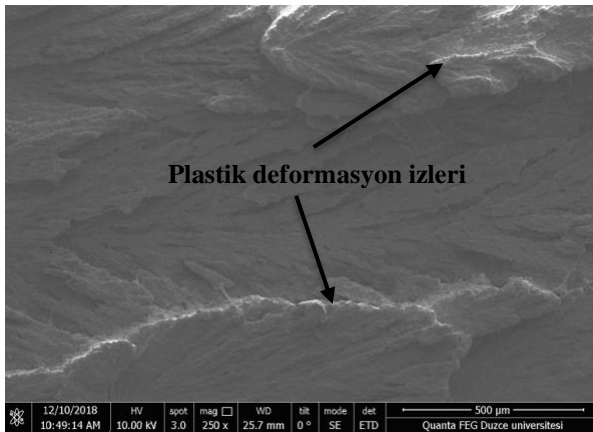
III. DENEYSEL SONUÇLAR

Şekil 2’de katkısız PA6.6 polimeri ile %10-20 ve 30 oranlarında cam bilya katkılı PA6.6 kompozitlerin çekme testi sonrasında elde edilen çekme dayanımı değerleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi katkısız PA6.6 polimerinin çekme dayanımı 73.6 MPa iken %10, %20 ve %30 oranlarında cam bilya katkılı PA6.6 kompozitlerin çekme dayanımları sırasıyla 63.6, 61.0 ve 58.9 MPa olarak elde edilmiştir. Katkısız PA6.6 polimerinin çekme dayanımı ile karşılaştırıldığında, polimer matrise %10 cam bilya ilavesi kompozitin çekme dayanımını %15.7 oranında, %20 cam bilya ilavesi %20.6 oranında ve %30 cam bilya ilavesi ise %24.9 oranında azaltmıştır. Benzer sonuçlar Ermiş [17], Tang [8], Liang ve Li [9] tarafından daha önce yapılan çalışmalarda da elde edilmiştir. Ermiş ve arkadaşları [7] polimer matris ile cam bilya arasındaki zayıf bağlanma olduğunu bunun ise kompozitin çekme dayanımını azalttığını belirtmişlerdir. Tang ve arkadaşları [8] kompozitteki cam bilya oranının artması ile polimer ve cam bilya arasında daha az gerilim transferi olduğunu ve bunun sonucunda çekme dayanımının azaldığını ifade etmişlerdir. Ayrıca cam bilya çapının büyük olması ile matris ve cam bilya arasındaki bağlanmanın azaldığı ve bunun sonucu olarak mekanik özelliklerin düştüğü belirtilmiştir. Benzer bir açıklama da Kuram [3] tarafından yapılmıştır. Cam bilyalar polimer bünyesinde iyi bir bağ oluşturmadığı zaman yükü taşıyan kompozitin hacimsel olarak oranının azalacağı ve dayanım değerlerinin de zayıflayacağı ifade edilmiştir.

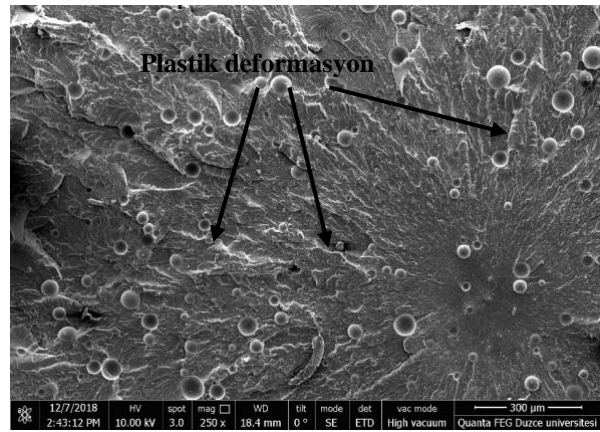


Şekil 2. PA6.6 polimerinin cam bilya katkı oranına bağlı olarak çekme dayanımı değişimi.

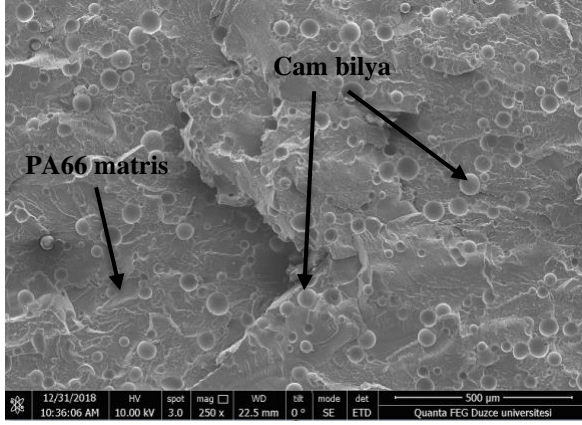
Liang ve Li ise [9] artan cam bilya miktarına bağlı olarak kompozitlerin sağlam ve sünek bir yapıdan rijit ve kırılğan bir yapıya dönüşmesi nedeniyle çekme dayanımının azaldığını belirtmişlerdir. Liang [10] yaptığı bir diğer çalışmada ise artan partikül miktarı ile polimer matris ile katkı arasındaki iyi veya kuvvetli bir bağlanmanın kompozitin çekme dayanımı değerlerini de iyileştirdiğini belirtmiştir. Şekil 3'te verilen çekme testi sonrası elde edilen kırık yüzeylerden alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinde görüldüğü gibi cam bilya ve PA6.6 polimer matris arasındaki zayıf arayüzey bağının çekme dayanımının azalmasında önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir. Şekil 3-a'da görüldüğü gibi PA6.6 polimer kırılma yüzeylerinde plastik deformasyonun olduğu gözlenmiştir. Cam bilya katkılı PA6.6 kompozitlerinde ise cam bilya katkısının tüm kompozitlerde homojen olarak dağıldığı ve artan cam bilya miktarı ile arayüzey bağının arttığı görülmektedir (Şekil 3-b-c-d-e).



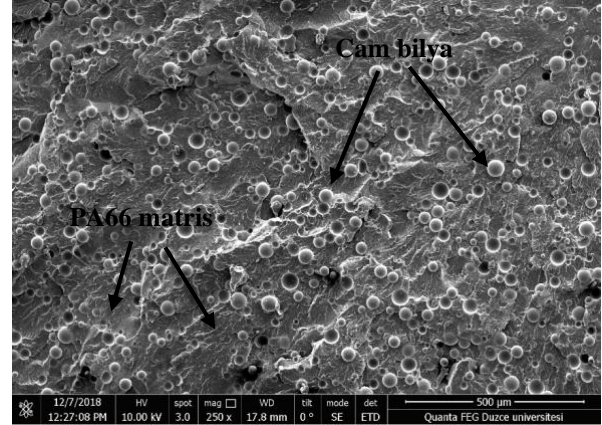
a) PA 6.6



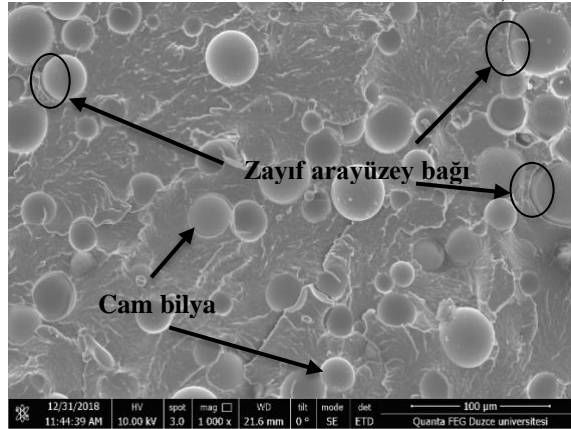
b) PA 6.6-10CB



c) PA6.6-20CB



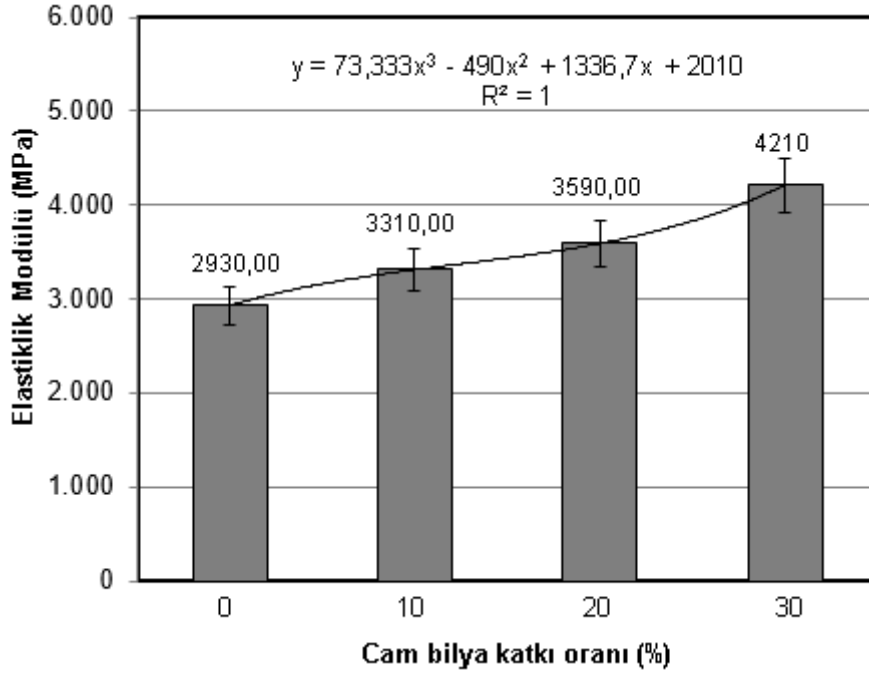
d) PA6.6-30CB



e) PA6.6-30CB

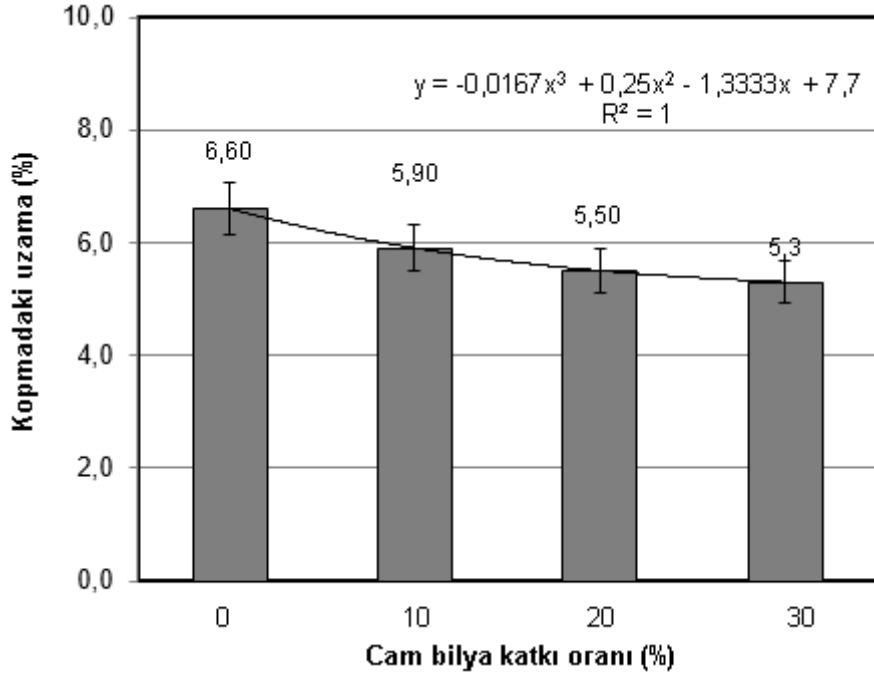
Şekil 3. PA6.6 polimeri ile cam bilya katkı PA6.6 kompozitlerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.

Şekil 4'te ise katkısız PA6.6 polimeri ile cam bilya katkı PA6.6 kompozitlerin cam bilya oranına bağlı olarak elastiklik modülü değerlerinin değişimi verilmiştir. Katkısız PA6.6 polimerinin 2930 MPa olan elastiklik modülü değeri %10 oranında cam bilya ilavesi ile %12.9 oranında artarak 3310 MPa değerine ulaşmıştır. %20 oranında cam bilya ilavesi ile elastiklik modülü %22.5 oranında artmış ve %30 cam bilya ilavesinde ise bu artış %43.6 oranında olmuştur. Elastiklik modülündeki artış, He ve Jiang [25] tarafından tanımlanan ve her bir partikülün etrafındaki matris bölgesinin gerilim konsantrasyonundan etkilendiğini belirten perkolasyon teorisi ile açıklanmaktadır. Partiküller arasındaki mesafe yeterince az olduğunda ise bu bölgeler birleşerek elastiklik modülü değerini artıran perkolasyon ağını oluşturacaklardır. Şekil 3-c, d ve e'de görüldüğü gibi artan cam bilya miktarı ile cam bilyalar arasındaki mesafenin azaldığı ve dolayısıyla elastiklik modülünün önemli oranda arttığı görülmektedir. Liang [10] ise rijit partikül katkıli kompozitlerde, partikül ve polimer arasındaki elastiklik modülü farklılığına ilave olarak bazı fiziksel çapraz-bağlı noktalar oluşturulabileceğini ve polimer matrisin moleküler zincirlerinin hareketinin, partiküllerin eklenmesi nedeniyle bir dereceye kadar bloke edilebileceğini veya sınırlayabileceğini, bunun sonucunda ise kompozitin sertliğinin artmasına yol açacağını da belirtmiştir. Sertliğin artması ile kompozitin elastiklik modülünün de artacağını belirtmiştir. Yukarıda daha önce literatürde yapılan incelemeler sonucunda yapılan açıklamalardan şu sonuç çıkarılabilmektedir. Genel olarak, polimer matris içerisinde homojen dağılmış partiküller ve polimer ile partiküller arasındaki arayüzey bağı ne kadar iyi ise kompozitin rijitliği de o derece yüksek olacaktır.

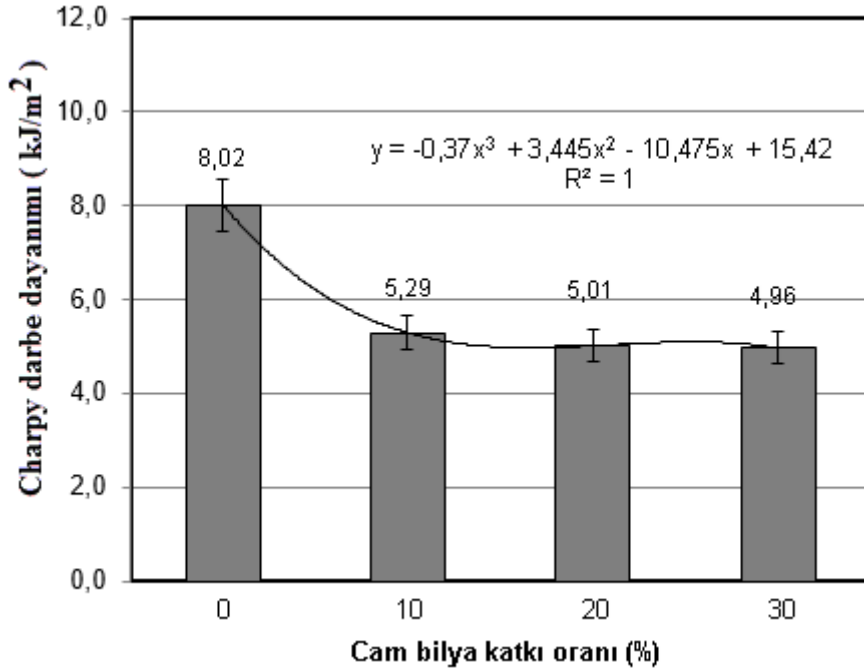


Şekil 4. PA6.6 polimerinin cam bilya katkı oranına bağlı olarak elastiklik modülü değerlerinin değişimi.

Çekmedeki % kopma uzaması, malzemelerin çekme kırılması tokluğunun karakterizasyonu için önemli bir parametredir [10]. Şekil 5'te katkısız PA6.6 polimeri ile %10-20 ve %30 oranlarında cam bilya katkılı PA6.6 kompozitlerin çekme testi sonrası elde edilen kopmadaki % uzama değerleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi PA6.6 polimerine ilave edilen farklı oranlardaki cam bilya kopmadaki %uzama değerlerinin azalmasına sebep olmuştur. Kopmadaki % azalma, cam bilya katkı oranına bağlı olarak sırasıyla yaklaşık %5.9, %5.5 ve %5.3 oranlarında elde edilmiştir. Katkısız PA6.6 polimerinin % 6.6 olan kopmadaki uzama değeri cam bilya ilavesi ile ortalama %5.5 olarak elde edilmiştir. PA6.6 kompozitindeki artan cam bilya miktarı ile kompozitlerin rijitliği artmış (Şekil 4) ancak kopmadaki % uzama değeri azalmıştır. Bu sonuç, cam bilyaların polimer zincirlerinin arasına girerek polimer kompozit malzemenin zincir hareketliliğini kısıtlaması ve elastikliğini azaltması olarak açıklanabilir [3], [17]. Benzer bir açıklama Unal [20] tarafından yapılmış ve kopmadaki % uzamanın azalmasının sebebinin katkıların makromoleküler zincir hareketliliğini engellemesi ile polimer kompozitin kırılma dayanımını artırması olarak açıklanmıştır. Liang [10] ise yaptığı çalışmada cam bilya katkılı ABS esaslı polimer kompozitlerin kopmadaki % uzama değerlerinin katkısız ABS polimerine yakın elde edildiğini, %5 ve %10 oranında cam bilya ilavesi ile ABS polimerine göre daha yüksek olduğunu da belirtmiştir. Bu durumun düşük katkı oranlarında polimerin kırılma tokluğunu geliştirmek için faydalı olduğunu da belirtmiştir.



Şekil 5. PA6.6 polimerinin cam bilya katkı oranına bağlı olarak kopmadaki uzama değerlerinin değişimi.



Şekil 6. PA6.6 polimerinin cam bilya katkı oranına bağlı olarak charpy darbe dayanımının değişimi.

Şekil 6'da PA6.6 polimerinin cam bilya katkı oranına bağlı olarak charpy darbe dayanımının sonuçları verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi katkısız PA6.6 polimerinin 8.02 kJ/m² olan darbe dayanımı %10 cam bilya ilavesi ile %51.6 oranında azalarak 5.29 kJ/m² elde edilmiştir. Artan cam bilya miktarı ile kompozitin darbe dayanımı daha da azalmış ve %30 cam bilya içeriğinde darbe dayanımı %61.6 oranında azalarak 4.96 kJ/m² elde edilmiştir. Literatürde cam bilya ilavesi ve artan cam bilya oranına bağlı olarak darbe dayanımının hem arttığı hem de azaldığı sonuçlar belirtilmiştir. Yang ve arkadaşları [7] yaptıkları çalışmada cam bilyaların düzgün küresel yapılarından dolayı yük uygulandığında gerilim konsantrasyonuna sebep olabilecek keskin köşelerin ve kenarların olmaması nedeniyle kompozitlerin

darbe dayanımını arttırdığını belirtmişlerdir. Benzer şekilde Liang'da [10] cam bilyaların (içi dolu ya da içi boş) pürüzsüz küresel yapıları nedeniyle kompozitte çatlak oluşumunun gözlenmeyeceği, polimer matris ve partiküller arasındaki yüzey tabakasında gerilim konsantrasyonunun oluşacağı, polimer kompozitin yüke maruz kalması durumunda ise ilk olarak arayüzey tabakasının plastik deformasyon enerjisini absorplayacağı ve böylelikle çekmedeki kırılma tokluğunun artacağını belirtmiştir. Ancak, Liang ve Li [9] cam bilya katkılı PP kompozitlerin dış kuvvetlere maruz kaldığında polimer matris ve cam bilyalar arasındaki arayüzey tabakasının inklüzyonlar ve polimer matris arasındaki zayıf arayüzey bağı nedeniyle oluşan gerilimin bir kısmını aktarabileceklerini belirtmiştir. Artan gerilim nedeniyle polimer matris ve cam bilyalar arasındaki bağ ayrılmasının şiddetleneceği ve bu durumda da dış yüke maruz kalan alanın azalması nedeniyle lokal akmalarda/deformasyonun öncelikle partiküller etrafında yer alan matriste meydana geleceği belirtilmiştir. Bu durum tüm kesite yayıldığında ise numunenin bozulması ve dayanım değerlerinin azalması ile sonuçlanacağı belirtilmiştir. Hashemi [16] yaptığı bir çalışmada da benzer sonuçlar elde etmiştir. Cam bilya katkılı ABS kompozitlerin deformasyonunun düşük gerilmelerde lineer iken yüksek gerilmelerde lineer olmadığı tespit edilmiştir. Bunun sebebinin ise ABS/cam bilya kompozitlerin yüklenmesi sırasında cam bilya partiküllerinin etrafında mikro-hataların meydana geldiğini ve mekanik özelliklerin azaldığını belirtmişlerdir.

IV. SONUC

Ekstrüzyonla granül enjeksiyonla kalıplama yöntemi ile test numunelerinin üretildiği bu deneysel çalışmada PA6.6 polimeri ile %10, %20 ve %30 oranında cam bilya katkılı PA6.6 kompozitlerin mekanik özellikleri ve mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. Yapılan inceleme sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

Endüstriyel uygulamalarda istenen mekanik performanslar yanında üretilen kompozit malzemenin görüntüsü de önem arz etmektedir. Hem mekanik performans hem de iyi ve parlak malzeme görünüşü istenen sektörlerde cam bilya katkı kullanılması önerilmektedir. Katkısız PA6.6 polimeri ile karşılaştırıldığında, PA6.6 polimerine sırasıyla %10, %20 ve %30 oranında cam bilya ilave edilmesiyle kompozitlerin sırasıyla çekme dayanımları %15.7, %20.6 ve %24.9 oranında azalmıştır. %10-20-30 oranlarında cam bilya katkılı PA 6.6 kompozitlerin elastiklik modülü değerleri katkısız PA6.6 polimerinin elastiklik modülü ile kıyaslandığında sırasıyla %12.9, %22.5 ve %43.6 oranlarında arttığı gözlenmiştir. Katkısız PA6.6 polimerinin % 6.6 olan kopmadaki uzama değeri cam bilya ilavesi ile ortalama %5.5 olarak elde edilmiştir. Katkısız PA6.6 polimerinin 8.02 kJ/m² olan darbe dayanımı %10 cam bilya ilavesi ile %51.6 oranında azalarak 5.29 kJ/m² elde edilmiştir. Artan cam bilya oranı ile darbe dayanımı daha da azalmış ve %30 oranında cam bilya içeriğinde darbe dayanımı %61.6 oranında azalarak 4.96 kJ/m² elde edilmiştir.

V. KAYNAKLAR

- [1] K. Shibata, M. Fukuda, T. Yamaguchi and K. Hokkirigawa, "Relationship between sliding-induced wear and severity of sliding contact for polyamide 66 filled with hard filler," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, vol. 231, no. 6, pp. 783-790, 2017.
- [2] M. Divekar, V.R. Gaval, A. Wonisch, and G. Jadhav. "Increase in warpage prediction accuracy for glass filled polyamide material (PA66) through integrative simulation approach," *ASM Science Journal*, vol. 15, pp. 1-9, 2021.
- [3] E. Kuram, "Synergistic effect of glass bead and glass fiber on the crystalline structure, thermal stability, and mechanical, rheological, and morphological properties of polyamide 6 composites," *Journal of Composite Materials*, pp. 1-13, 2021. (<https://doi.org/10.1177/00219983211054190>).

- [4] D. Ye, L. Yu, G. Hou, and H. Zhu, "Processing and properties of hollow glass microsphere particulate-filled PA2200 composites produced by selective laser," *E3S Web of Conferences*, vol. 261:02016, 2021.
- [5] S. Ranganathan, H.N. Rangasamy Suguna Thangaraj, A.K. Vasudevan, and D.K. Shanmugan, "Analogy of thermal properties of polyamide 6 reinforced with glass fiber and glass beads through FDM Process," *SAE Technical Paper*, 2019-28-0137, 2019.
- [6] R. K. Dhakde, and A. Agrawal, "Mechanical properties of micro-size glass beads filled epoxy composites," *International Journal for Scientific Research & Development*, vol. 6, no. 04, pp. 1194-1196, 2018.
- [7] W. Yang, W. Shi, Z. M. Li, B. H. Xie, J. M. Feng and M. B. Yang, "Mechanical properties of glass bead-filled linear low-density polyethylene," *Journal of Elastomers and Plastics*, vol. 36, pp. 251-265, 2004.
- [8] C. Y. Tang, J. Z. Liang, K. C. Yung, R. K. Y. Li, and S. C. Tjong, "Mechanical properties of glass beads filled polypropylene composites," *Key Engineering Materials*, vol. 145-149, pp. 823-828, 1998.
- [9] J. Z. Liang, and R. K. Y. Li, "Mechanical properties and morphology of glass bead-filled polypropylene composites," *Polymer Composites*, vol. 19, no. 6, pp. 698-703, 1998.
- [10] J. Z. Liang, "Tensile and flexural properties of hollow glass bead-filled ABS composites," *Journal of Elastomers and Plastics*, vol. 37, pp. 361-370, 2005.
- [11] H. J. O' Connor and D. P. Dowling, "Comparison between the properties of polyamide 12 and glass bead filled polyamide 12 using the multi jet fusion printing process," *Additive Manufacturing*, vol. 31, 100961, 2020.
- [12] S. Norwinski, P. Postawa, R. Sachajko, P. Palutkiewicz, and T. Stachowiak, "The Investigations of thermomechanical properties of polypropylene composites," *Advances in Polymer Technology*, vol. 2019, Article ID 1267692, 2019.
- [13] M. Botan, C. Georgescu, and L. Deleanu, "Influence of micro glass beads added in a PBT matrix on the mechanical properties of composites," *The Annals of "Dunarea De Jos" University of Galati. Fascicle IX. Metallurgy and Materials Science*, no. 2, pp. 64-71, 2012.
- [14] L. Ji-Zhao, "Predictions of storage modulus of glass bead-filled low-density-polyethylene composites," *Materials Sciences and Applications*, vol. 1, pp. 343-349, 2010.
- [15] A. Bongiorno, C. Pagano, S. Agnelli, F. Baldi, and I. Fassi, "Mechanical properties of micro-injected HDPE composites," *AIP Conference Proceedings*, vol. 1713, 120006, 2016.
- [16] S. Hashemi, "Effect of temperature on tensile properties of injection moulded short glass fibre and glass bead filled ABS hybrids," *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 2, no.7, pp. 474-484, 2008.
- [17] K. Ermis, H. Unal, and M. Gunay, "Glass bead effects on tribological and mechanical properties of plasticized polyvinyl chloride cable used in vehicles as a filler," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, vol. 235, no. 11, pp. 2432-2439, 2021.
- [18] Y. Wang, E. James, and O. R. Ghita, "Glass bead filled polyetherketone (PEK) composite by high temperature laser sintering (HT-LS)," *Materials and Design*, vol. 83, pp. 545-551, 2015.

- [19] L. Huang, Q. Yuan, W. Jiang, L. An, S. Jiang, and R. K. Y. Li, "Mechanical and thermal properties of glass bead-filled nylon-6," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 94, pp. 1885-1890, 2004.
- [20] H. Unal, "Morphology and mechanical properties of composites based on polyamide 6 and mineral additives," *Materials and Design*, vol. 25, pp. 483-487, 2004.
- [21] J.G. Kovacs, and B. Solymosy, "Effect of glass bead content and diameter on shrinkage and warpage of injection-molded PA6," vol. 49, no. 11, pp. 2218-2224, 2009.
- [22] K. Shibata, T. Yamaguchi, M. Kishi, and K. Hokkirigawa, "The role of frictional work in tribological behavior of polyamide 66 composites containing rice bran ceramics particles or glass beads," *Tribologia - Finnish Journal of Tribology*, vol. 32, no. 1, pp. 33-40, 2014.
- [23] M. Ulrich, C. Caze, and P. Laroche, "Morphological studies of glass-microbead-filled polyamide 6.6-polypropylene blends," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 67, pp. 201-208, 1998.
- [24] W.C. Liang, W. Chong, L. Wen-Zhi, W. Shui-Zhu, L. Shu-Mei, and Z. Jian-Qing, "Mechanical properties of polyamide 66 filled with glass beads," *Synthetic Materials Aging and Application*, vol. 38, no. 1, pp. 9-12, 2009.
- [25] D. He, and B. Jiang, "The elastic modulus of filled polymer composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 49, pp. 617-621, 1993.