

Ediz Şavkın
Mak. Müh.
Gaziantep Üniversitesi
Makine Mühendisliği Bölümü
Gaziantep

Mehmet Hanifi Doğru
Araş. Gör.
Gaziantep Üniversitesi
Makine Mühendisliği Bölümü
Gaziantep

**İbrahim Halil
Güzelbey**
Prof. Dr.
Gaziantep Üniversitesi
Makine Mühendisliği Bölümü
Gaziantep

Karbon Nanotüp ile Güçlendirilmiş Termoplastik Poliüretanın Mekanik Davranışlarının Deneysel Olarak İncelenmesi

Bu çalışmanın amacı çok katmanlı karbon nanotüp ve termoplastik poliüretan ile oluşturulan nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin incelenmesidir. Saf termoplastik poliüretan (TPU) ve farklı oranlarda karıştırılan çok katmanlı karbon nanotüp (MWCNT) – termoplastik poliüretan nanokompozitlerinin çekme özellikleri ölçülmüştür. Termoplastik poliüretan ve karbon nanotüpler plastik enjeksiyon makinesi tarafından karıştırılıp, standartlara uygun kalınlıkta şekillendirilmiştir. Oluşturulan levhalar CNC makinası ile uygun standartlara (ASTM-D412-C) göre kesilip çekme testi için deney numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan deney numuneleri çekme testi makinası ile çekilip sonuçlar değerlendirilmiştir. 1% oranında çok katmanlı karbon nanotüp içeren termoplastik poliüretan – çok katmanlı karbon nanotüp nanokompozitinin en iyi çekme özelliklerini gösterdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Termoplastik Poliüretan, Karbon Nanotüp, Plastik

GİRİŞ

Karbon nanotüpler (CNT) tek veya iç içe geçmiş grafen silindireler içeren kristal karbon nano yapılarıdır. Keşfedilmesinden bu yana teorik ve deneysel öngörüler, tek ve çok katmanlı nanotüplerin mükemmel elektriksel, ısı ve mekanik özellikleri olduğunu göstermiştir. Literatürde karbon nanotüp ve termoplastik poliüretan nanokompozitlerinin mekanik özellikleri hakkında yapılan çok fazla çalışma bulunmamaktadır.[1,2]

Çok-katmanlı karbon nanotüp (MWCNT) ile güçlendirilmiş poliüretan kompozit fiberleri çift vidalı ekstrüzyon metodu ile üretilmiştir. Poliüretanın kopma uzamasından feragat etmeden ağırlık olarak %9.3 nanotüp katılması ile elastizite modülü ve kopma gerilmesinde kayda değer bir gelişme sağlanmıştır. Yüzeydeki çatlaklar ve nanotüp dağılımını incelemek için elektron mikroskobu ve grafitleşme derecesini incelemek için de Raman tekniği kullanılmıştır. Sonuçlara göre poliüretan matrisinde karbon nanotüplerin homojen olarak dağıldığı, matris ve oksitlenmiş çok katmanlı nanotüplerin güçlü iç bağlarının kompozit fiberlerin mekanik özelliklerinin gelişmesinden sorumlu olduğu görülmüştür. [3]

Karbon nanotüpler bugüne kadar bilinen insan yapımı en sert ve güçlü malzeme olarak kabul edilir. Küçük boyutlarından dolayı bu nano yapıların mükemmel özelliklerinden, sadece düşük ağırlıklı mühendislik polimerleri ile oluşturulmuş matrisler içerisinde homojen olarak dağılması ile faydalanılabilir.[4]

Termoplastik poliüretanlar (TPU) sert ve yumuşak bölümlerden oluşan kopolimerlerdir. Sert ve yumuşak bölüm fazları, tipik olarak birkaç on nanometre uzunluğunda sert ve yumuşak alanlara sahip mikro yapılar oluşturmak için ayrılırlar. Qi ve Boyce' un yaptığı çalışmalar bu bölüm yapının deformasyon tarafından geliştirildiğini göstermiştir. Bu gelişimin, gecikme ve döngüsel yumuşamanın asıl kaynağı olduğu düşünülmektedir. Qi ve Boyce' un yaptığı çalışmada deneyler, lineer olmayan hiper elastik davranış, zamana bağımlılık ve yumuşama özellikleri gibi gerilme-gerinme özellikleri hakkında temel bir model sunulmuştur. Model termoplastik poliüretanın deformasyon sırasındaki morfolojik gözlemlere dayandırılmıştır.[5]

Ha ve grubunun [6] yaptığı çalışmada plastikleştirilmiş polivinil klorür (PVC) ve termoplastik poliüretan'ın karışımlarının kırılma tokluğu ve özellikleri araştırılmıştır. Ha ve grubunun çalışmasında shore sertlik değeri 70 ve 90 olan iki çeşit TPU kullanılmış ve kıyaslanmıştır. PVC/TPU90 ve PVC/TPU70 karışımları eritme yöntemi ile değişik ağırlık oranlarında (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 0/100) üretilmiştir. Kırılma tokluğu J-integral kullanılarak locus metodu ile araştırılmıştır. TPU ve plastikleştirilmiş PVC karışımında, çekme gerilimi, darbe mukavemeti, aşınma dayanımı ve ısı kararlılığında gelişme, elastizite modülü ve sertliğinde küçük bir düşüş gözlemlenmiştir.

Barick ve tripathy' nin yaptığı çalışmada çok katmanlı karbon nanotüpler (MWCNT) ve termoplastik poliüretan (TPU) nonokompozitleri önce eritme ve daha sonra enjeksiyon kalıplama metodu ile hazırlanmıştır. Yapılan spektroskopi çalışması nanokompoziti oluşturan TPU matrisi ve karbon nanotüpler arasında güçlü yüzeysel bağlar oluştuğunu göstermiştir. Mikroskopik gözlemler karbon nanotüplerin birkaç kümelenme dışında dağıldığını göstermiştir. Nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin, karbon nanotüplerin TPU matrisi içerisinde dağılımı ile oldukça artmıştır.[7]

Xiong ve grubunun yaptığı çalışmada poliüretan-çok katmanlı karbon nanotüp elastomer nanokompoziti sentezlenmiş, kompozitin mikro yapısı taramalı elektron mikroskobu ve geçirmeli elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Isıl ve mekanik özellikler, termografimetric analiz ve çekme testi ile karakterize edilmiştir. Karbon nanotüplerin poliüretan matris ile yaptığı kimyasal bağlantı Fourier kızıl ötesi dönüşüm spektroskopisi ile gözlemlenmiştir. Kompozit yapısı üzerinde yapılan çalışma ile birkaç kümelenme dışında iyi dağıldığı görülmüştür. Yapılan ısıl analiz sonuçları kompozitin camlaşma sıcaklığının yaklaşık 10 °C arttığını ve saf poliüretana göre ısıl kararlılığının gözle görülür bir biçimde arttığını göstermiştir. Mekanik özellikler üzerinde yapılan araştırmada ise ağırlık oranı %2 karbon nanotüp ile oluşturulan kompozitin çekme mukavemeti ve elastik modülünün gözle görülür biçimde arttığı gözlemlenmiştir.[8]

Tijing ve grubunun yaptığı çalışmada çok katmanlı karbon nanotüp/poliüretan kompozitleri elektrospinning ve döküm yöntemiyle hazırlanmıştır. Nano takviyelerin ve film kompozitlerin morfolojik özellikleri, ısıl özellikleri ve mekanik performansları karakterize edilmiş ve kıyaslanmıştır. Poliüretan filmleri poliüretan liflerden 9 kat daha dayanıklıdır. Çok katmanlı nanotüpler kompozit filmlerin çekme dayanımını ve nanotakviye modüllerini arttırmıştır. Kompozitin az miktarda çok katmanlı nanotüp eklenmesi ile ısıl bozunma davranışı gösterdiği bulunmuştur.[9]

Fernández-d'Arlas ve grubunun yaptığı çalışmada sert segmentteki poliüretan içerikli kompozitler analiz edilmiştir. Nanotüplerin yapısına göre hem yumuşak hem sert segment kristalleşmesi engellenmesine rağmen sert segmentteki poliüretanlarla nanotüplerin etkileşimi kabul edilebilir. Karbon nanotüplerde ağ yapılanması yapısal güçlendirme bakımından büyük önem taşımaktadır. Bu aşamada görülen sünekliğin azalması ise MWCNT içindeki sert bölge yapılanmalarının artışı ile doğru orantılıdır. PU içindeki sert ve yumuşak bölge oranı, MWCNT üzerine transfer edilecek gerilme değerini belirlemede büyük rol oynar. PU içindeki sert bölge yapılanmaları ise karbon nanotüp takviyesinde önemli etkilere sahiptir.

Bu etkiler farklı PU içyapısına bağlı olduğu kadar, farklı PU-MWCNT etkileşimine de bağlıdır.[10]

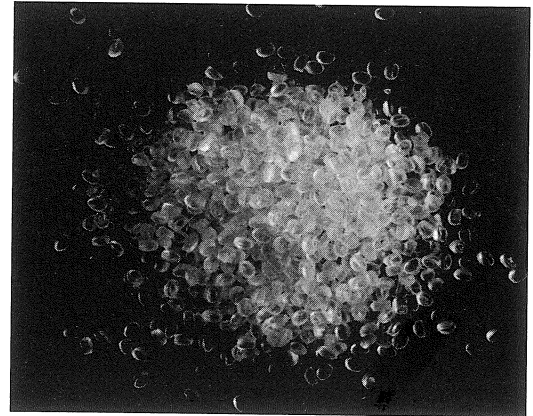
Bu çalışmada ise çok katmanlı karbon nanotüp ile termoplastik poliüretan malzemeden oluşturulmuş kompozit malzemenin malzeme özellikleri belirlenmiştir. Oluşturulan kompozitlerde, karbon nanotüp ağırlıkça 1%, 2% ve 5% olmak üzere 3 farklı oranda karıştırılmıştır. Oluşturulan kompozit malzemelere ve saf termoplastik poliüretan malzemeye çekme testi uygulanarak malzeme özellikleri tespit edilmiştir.

DENEYSEL ÇALIŞMA

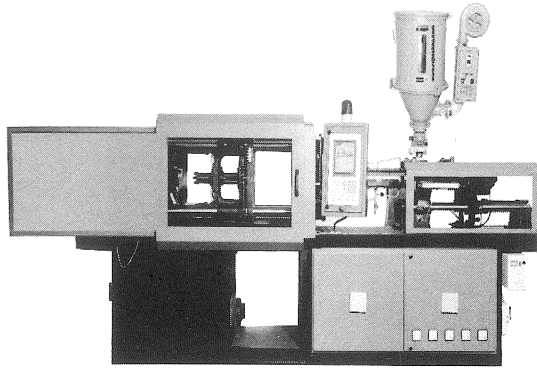
Bu projede kullanılan saflaştırılmış çok katmanlı karbon nanotüpler Çin'in Chengdu Organic Chemicals adlı firmasından temin edilmiştir. Kullanılan çok katmanlı karbon nanotüpler %95 ve üzeri saflığa sahiptir. Ayrıca bu projede kullanılan termoplastik poliüretanlar ise Almanya'nın BASF Chemicals Co. adlı şirketinden temin edilmiştir. Kullanılan çok katmanlı karbon nanotüp ve termoplastik poliüretanlar saf termoplastik poliüretan, %1, %2, %5 ağırlığı oranlarında olmak üzere dört çeşit malzeme hazırlanmıştır.



Şekil 1. Karbon Nanotüp

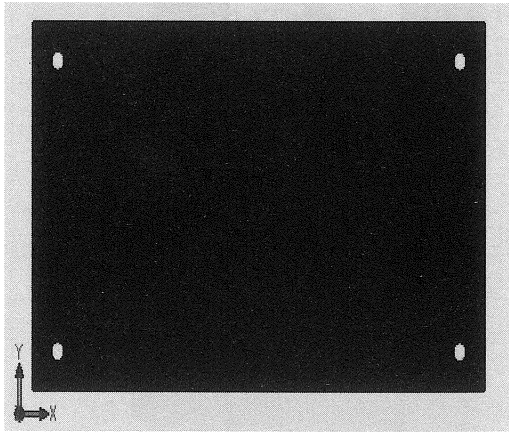


Şekil 2. Termoplastik Poliüretan Granülleri

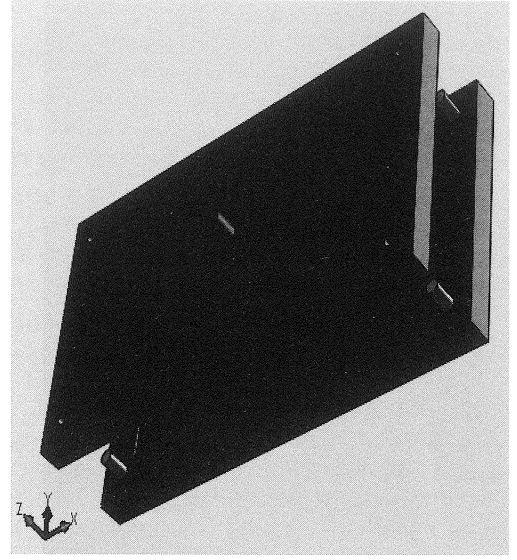


Şekil 3. Plastik Enjeksiyon Makinesi

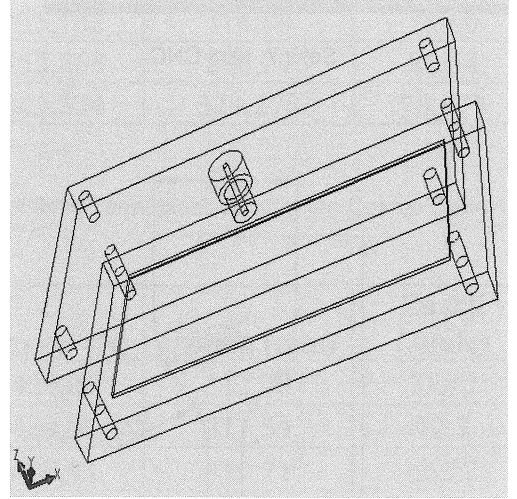
Termoplastik poliüretan'ın nemi hava sirkülasyonlu fırın içerisinde 100 °C'de 2 saat bekletilerek bertaraf edilmiştir. Termoplastik poliüretan içerisindeki çok katmanlı karbon nanotüp dağılımını elde etmek için eritme karıştırma işlemi uygulanmıştır. Yapılacak deneyler için 2.5 mm et kalınlığına sahip tabakalar plastik enjeksiyon döküm makinesinde üretilmiştir (Bkz Şekil 3). Plastik enjeksiyon için gerekli çelikten yapılmış kalıplar CNC tezgahında yapılan işlemler ile üretilmiştir. Üretilen bu kalıplar plastik enjeksiyon döküm makinesine yerleştirilmiştir (Bkz Şekil. 4, Şekil. 5 ve Şekil. 6). İlk olarak saf termoplastik poliüretana vida çapı 50 mm olan eritme enjeksiyon makinesi ile şekil verilmiştir. Bu işlemde vida hızı saniyede 55 dev/dak olarak yapılmıştır. Enjeksiyon makinesindeki ısıtma odaları 200 °C ve vidanın çıkış ağzındaki sıcaklık 220 °C olarak ayarlanmıştır. İlk olarak saf termoplastik poliüretan daha sonra sırasıyla 1%, 2%, 5% karışım oranlarında çok katmanlı karbon nanotüplü 30×13×2,5 santimetre ölçülerinde kompozit tabakalar üretilmiştir.



Şekil. 4 Plastik Enjeksiyon Kalıbı (Dişi)

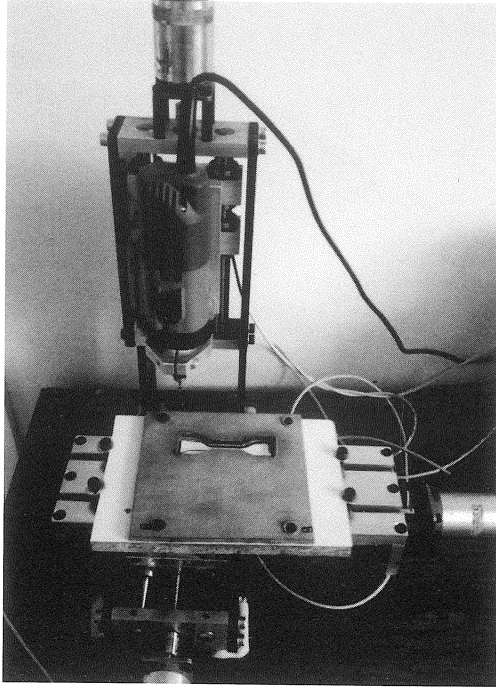


Şekil. 5 Plastik Enjeksiyon Kalıbı

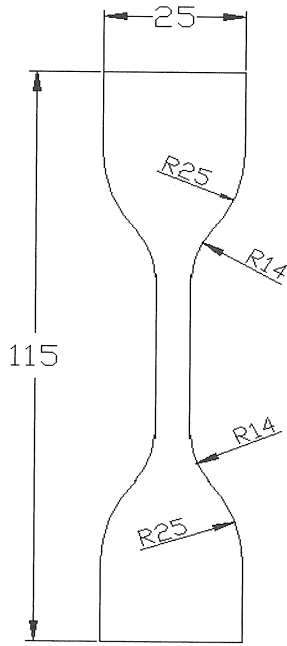


Şekil. 6 Plastik Enjeksiyon Kalıbı Detay

Üretilen tabakalar CNC tezgahında kesilmiştir (Bkz Şekil 7). Üretilen tabakaları CNC tezgahına yerleştirebilmek için tahtadan yapılmış bir tabaka tasarlanmıştır (Bkz Şekil 7). Daha düzgün ve pürüzsüz kenarlara sahip numuneler kesebilmek için kesim işlemi bu tabakadaki yolu izleyerek yapılmıştır. Kesme işlemi için plastiğe uygun kesme takımları kullanılmıştır. Tüm tabakalar ASTM D412-C'de standartlara uygun olarak kesilmiştir (Bkz Şekil 8).

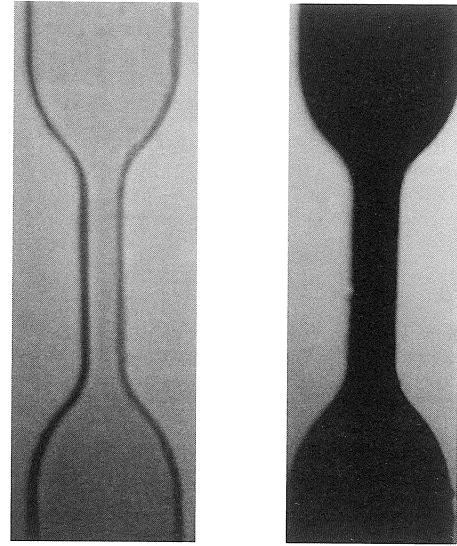


Şekil 7. Mini CNC



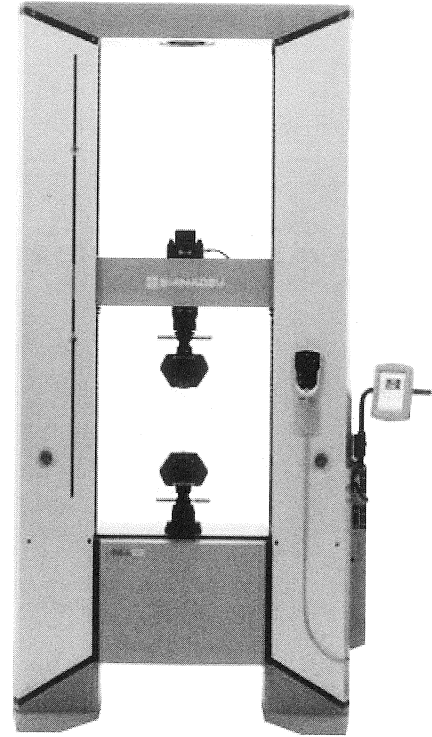
Şekil 8. ASTM D412-C Tipi

Kesim işleminden sonra tüm deney numuneleri sıcaklığı oda sıcaklığına düşene kadar bekletilmiştir.



Şekil 9. Deney Numunesi Şekil 10. Deney Numunesi

Son işlemde deney numuneleri çekme deneyine tabi tutulmuştur (Bkz Şekil 9 ve Şekil 10). Bu işlem için Shimadzu çekme makinesi kullanılmıştır (Bkz Şekil 11). Deney sonuçları olarak elde edilen gerinme, maksimum çekme gerilmesi, maksimum kuvvet, uzama ve enerji her malzeme türü için tablo 1, tablo 2, tablo 3 ve tablo 4'de detaylı olarak gösterilmiştir.



Şekil 11. Shimadzu AG-X Çekme Test Cihazı

Tablo 1. Saf Termoplastik Poliüretan Çekme Deneyi Sonuçları

Deney No	Gerinme %	Gerilme (N/mm ²)	Kuvvet (N)	Uzama (mm)	Enerji (Joule)
1	836,46	29,57	494,95	368,04	99,17
2	800,66	27,28	458,29	352,30	85,23
3	748,64	25,61	460,53	344,37	87,09
4	820,65	24,85	469,07	369,29	98,13
5	710,37	26,15	439,26	333,87	78,09
6	1089,38	33,17	510	360,71	45,62
7	1005,6	29,87	429,48	321,79	75,80
8	1183,74	32,18	462,58	366,95	92,88
9	940,02	30,21	430,63	310,20	73,05
10	1193,48	33,8	481,65	358,04	96,27
11	749,35	25,92	356,34	239,79	45,93
12	914,12	30,42	418,329	283,37	62,25
13	1049,59	29,06	435,162	314,88	78,60
14	923,524	25,63	358,868	286,29	80,54
Ortalama	926,113	28,838	443,224	329,278	78,475

Tablo 2. Ağırlıkça 1% Çok Katlı Karbon Nanotüp İle Güçlendirilmiş Termoplastik Poliüretan Çekme Deneyi Sonuçları

Deney No	Gerinme %	Gerilme (N/mm ²)	Kuvvet (N)	Uzama (mm)	Enerji (Joule)
1	1078,6	30,98	426,01	312,79	71,12
2	1074,28	31,26	429,86	311,54	72,7
3	1000,68	34,88	409,93	310,21	66,27
4	1323,07	36,67	513,36	370,459	100,384
5	1166,52	32,55	447,61	326,62	77,67
6	1050,24	32,25	435,52	325,54	69,98
7	1094,31	33,47	426,72	328,29	74,17
8	1250,4	35,6	505,2	360,52	95,15
9	1033,77	30,37	417,61	299,79	69,36
10	1079,71	34,64	476,17	334,71	85,33
11	1175,42	35,21	484,09	352,62	92,57
12	1289,59	36,28	480,414	386,87	99,67
13	945,69	30,84	361,77	283,71	55,28
14	1123,57	34,57	456,33	359,542	89,4
Ortalama	1120,418	33,541	447,910	333,087	79,932

Tablo 3. Ağırlıkça 2% Çok Katmalı Karbon Nanotüp İle Güçlendirilmiş Termoplastik Poliüretan Çekme Deneyi Sonuçları

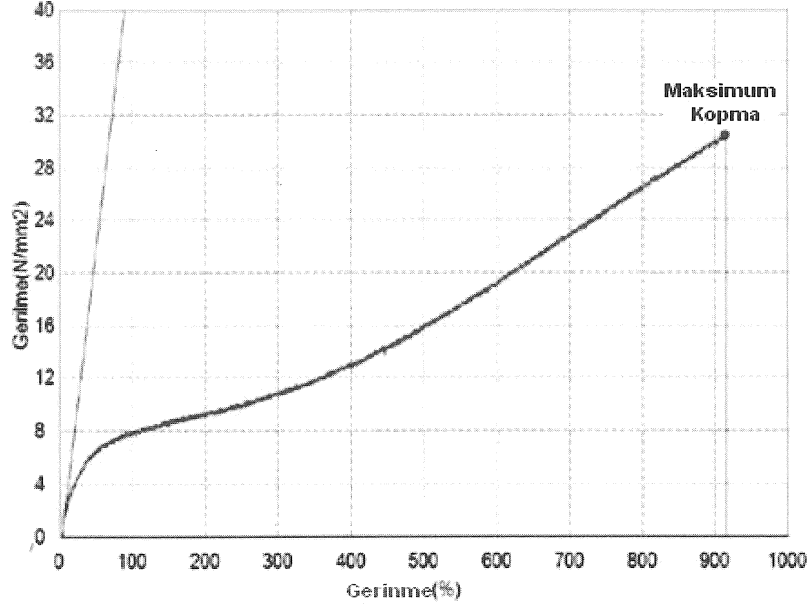
Deney No	Gerinme %	Gerilme (N/mm ²)	Kuvvet (N)	Uzama (mm)	Enerji (Joule)
1	884,22	29,15	400,93	291,79	62,36
2	1182,29	35,32	503,302	331,042	87,71
3	993,37	25,69	353,34	268,21	51,59
4	770,56	25,67	325,53	238,87	44,19
5	1152,83	32,58	448,04	322,79	79,32
6	1099,56	28,94	397,87	307,87	66,87
7	946,374	28,97	398,39	293,37	66,1
8	884,8	31,72	436,12	327,37	83,74
9	1019,42	31,24	429,67	316,1	73,95
10	983,71	31,72	490,99	325,29	88,55
11	1013,6	28,95	434,3	338,54	80,49
12	862,88	28,97	308,65	371,04	94,25
13	1217,64	31,56	473,4	365,29	88,69
14	1342,44	30,24	453,66	362,46	90,19
Ortalama	1025,264	30,051	418,157	318,574	75,571

Tablo 4. Ağırlıkça 5% Çok Katmalı Karbon Nanotüp İle Güçlendirilmiş Termoplastik Poliüretan Çekme Deneyi Sonuçları

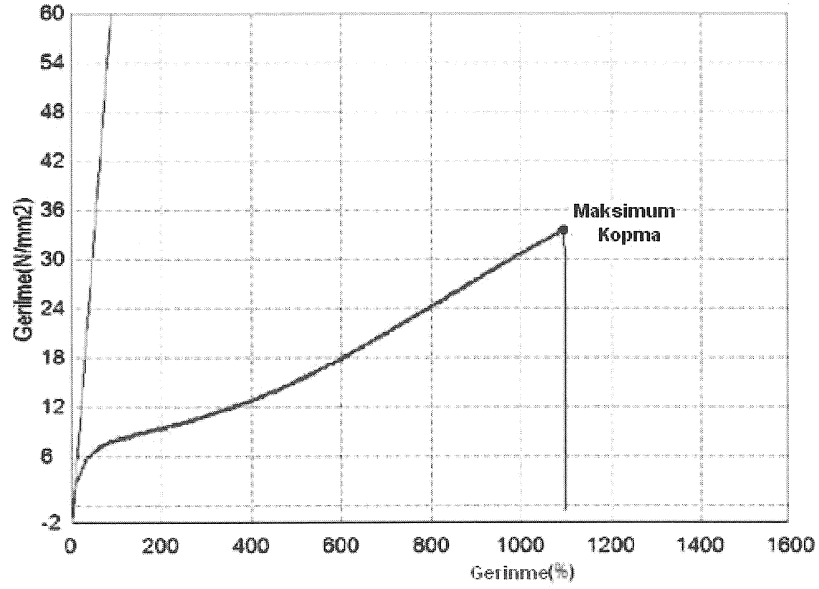
Deney No	Gerinme %	Gerilme (N/mm ²)	Kuvvet (N)	Uzama (mm)	Enerji (Joule)
1	1068,95	25,36	380,325	331,37	71,67
2	886,55	27,43	411,41	310,3	69,15
3	806,32	23,16	347,42	249,96	47,91
4	776,04	24,94	374,22	279,37	56,52
5	692,58	19,46	291,97	221,62	38,25
6	940,19	25,03	375,56	291,45	59,63
7	772,18	19,7	295,49	239,37	41,64
8	948,24	22,45	336,83	246,54	46,59
9	882,12	25,15	377,32	273,46	54,5
10	993,67	22,66	340,03	268,29	51,66
11	991,2	17,28	259,16	267,63	46,45
12	1061,77	24,43	366,5	297,29	59,2
13	984,62	23,45	351,85	285,54	55,36
14	833,19	19,78	251,67	249,96	37,31
Ortalama	889,826	22,877	339,983	272,296	52,56

Tablo 5. Tüm Çekme Deneyi Sonuçlarının Kıyaslanması

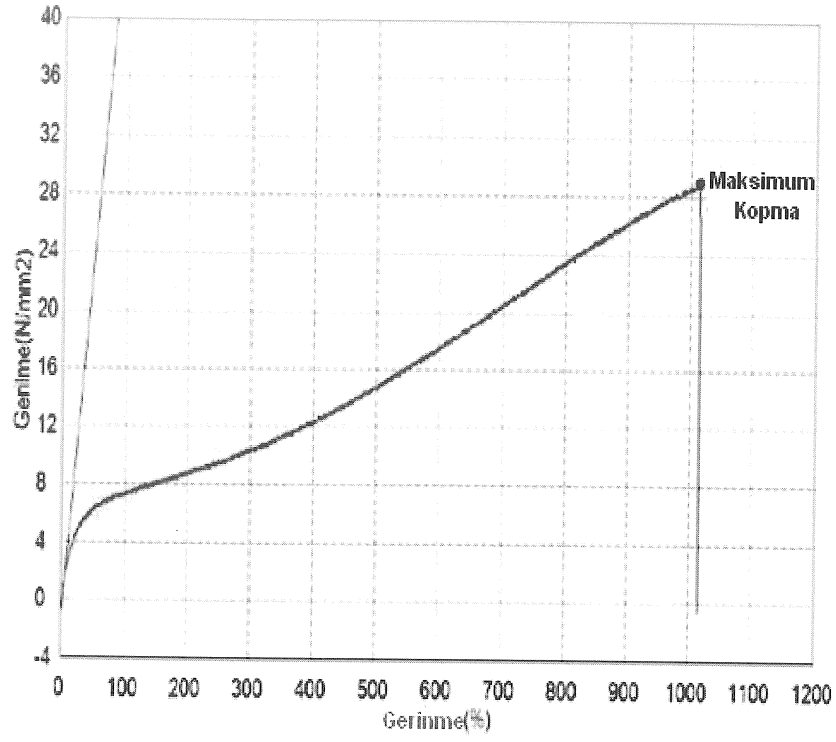
Malzeme	Gerinme %	Gerilme (N/mm ²)	Kuvvet (N)	Uzama (mm)	Enerji (Joule)
TPU	925,113	28,838	443,224	329,278	78,475
1%	1120,418	33,541	447,910	333,087	79,932
2%	1025,26	30,510	418,157	318,570	75,57
5%	889,826	22,877	339,983	272,296	52,56



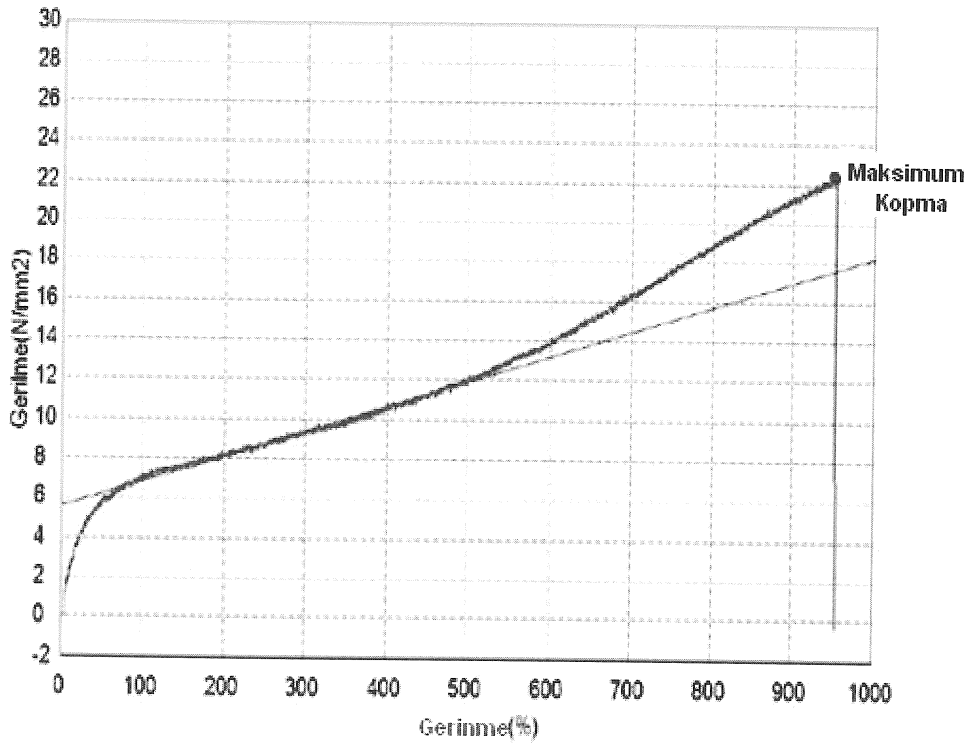
Şekil 12. Saf Termoplastik Gerilme-Gerinme Grafiği



Şekil 13. Ağırlıkça 1% Çok Katmalı Karbon Nanotüp İle Güçlendirilmiş Termoplastik Poliüretan Gerilme-Gerinme Grafiği



Şekil 14. Ağırlıkça 2% Çok Katmalı Karbon Nanotüp İle Güçlendirilmiş Termoplastik Poliüretan Gerilme-Gerinme Grafiği



Şekil 15. Ağırlıkça 5% Çok Katmalı Karbon Nanotüp İle Güçlendirilmiş Termoplastik Poliüretan Gerilme-Gerinme Grafiği.

SONUÇ

Bu çalışmanın amacı takviye olarak çok katmanlı karbon nanotüp ve matris olarak termoplastik poliüretan kullanılarak nanokompozit oluşturulduğunda, farklı oranlarda nanotüp kullanımının termoplastik poliüretanın çekme özellikleri üzerinde nasıl bir etki yaptığını incelemektir.

Uygulanan yöntem ve testler sonucunda çok katmanlı karbon nanotüp'ün termoplastik poliüretan ile 1% oranında karışımı ile elde edilen nanokompozitin en iyi çekme özelliklerini verdiği görülmüştür.

Gerilme-gerinme grafiğinin altında kalan alan malzemenin tokluğu vermektedir. Kompozit oluşturulduğunda maddenin tokluğu nanokompozitteki karbon nanotüp oranının artması ile doğru orantılı olarak artmaya başladığı fakat nanotüp yüzdesi 1%'den 5%'e arttırıldığında tokluğun azalmaya başladığı görülmüştür (Bkz Şekil 12, Şekil 13, Şekil 14, Şekil 15).

Tokluğun artışı ile yeni oluşan kompozit malzemenin ani yüklemelere karşı enerji emilim yeteneğinin arttığı gözlenmiştir.

Experimental Calculation of Mechanical Behavior of Reinforced Carbon Nanotube Thermo Plastic Polyurethane

The aim of this study is to examine the impact of the ratio of multi-walled carbon nanotubes on the tensile properties of thermoplastic polyurethane. The tensile properties have been measured on various material ratios for pure thermoplastic polyurethane (TPU) and reinforced thermoplastic polyurethane with different ratios of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT). Thermoplastic polyurethanes and multi-walled carbon nanotubes have been composed with plastic injection machine. The sheets, which have been produced by injection molding, have been cut by computer numeric control machine (CNC) to form the shape of the specimen standards (ASTM-D12-C) for tensile testing. The specimens have been tested by the tensile test machine. It has been found that 1% weight percent ratio of the TPU nanocomposite has the best tensile properties.

Keywords: Thermoplastic Polyurethane, Carbon Nanotube, Plastic Injection.

KAYNAKÇA

1. Iijima S., "Helical microtubules of graphitic carbon." *Nature* 1991;354:56-8.
2. A. Hernandez-Perez , F. Aviles , A. May-Pat , A. Valadez-Gonzalez, P.J. Herrera-Franco , P. Bartolo-Perez," Effective properties of multiwalled carbon nanotube/epoxycomposites using two

- different tubes", *Composites Science and Technology* 68 (2008) 1422-1431.
3. Wei Chen , Xiaoming Tao, Yuyang Liu, "Carbon nanotube-reinforced polyurethane composite fibers " , *Composites Science and Technology* 66 (2006) 3029-3034.
4. Zdenko Spitalskya, Dimitrios Tasisb, Konstantinos Papagelis, Costas Galiotis, "Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties", *Progress in Polymer Science* 35 (2010) 357-401.
5. H.J. Qi, M.C. Boyce, "Stress-strain behavior of thermoplastic polyurethanes", *Mechanics of Materials* 37 (2005) 817-839.
6. Chang-Sik Ha, Yiyeon Kim, Won-Ki Lee, Won-Jei Cho and Youngkyoo Kim, "Fracture toughness and properties of plasticized PVC and thermoplastic polyurethane blends", *Polymer* Vol. 39 No. 20, pp. 4765-4772, 1998.
7. Aruna Kumar Barick and Deba Kumar Tripathy, Preparation, characterization and properties of acid functionalized multi-walled carbon nanotube reinforced thermoplastic polyurethane nanocomposites, *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 1435-1447.
8. Jiawen Xiong, Zhen Zheng, Xiumin Qin, Ming Li, Huiqing Li, Xinling Wang, "The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite", *Carbon* 44 (2006) 2701-2707.
9. Leonard D. Tijing, Chan-Hee Park, Woo Lim Choi, Michael Tom G. Ruelo, Altangerel Amarjargal, Hem Raj Pant, Ik-Tae Im, Cheol Sang Kim, "Characterization and mechanical performance comparison of multiwalled carbon nanotube/polyurethane composites fabricated by electrospinning and solution casting" , *Composites: Part B* (2012), 10.1016/j.compositesb.2012.02.015.
10. Borja Fernández-d'Arlas, Umar Khan, Lorena Rueda, Jonathan N. Coleman, Iñaki Mondragon, Maria A. Corcuera, Arantxa Eceiza , "Influence of hard segment content and nature on polyurethane/multiwalled carbon nanotube composites", *Composites Science and Technology* 71 (2011) 1030-1038.