

Elyaf Takviyeli Kompozitlerde Yeniden İşlenebilir Termosetler: Vitrimler

Yalçın Boztoprak¹

Faruk Akça²

Mahmut Kayar³

Özet

Malzeme; mühendislik, mimarlık, sanatsal çalışmalar ve tasarım alanlarında ürünü oluşturan ve fikrin gerçekleşmesine aracılık eden nesne olarak tanımlanabilir. Dolayısıyla malzeme, fayda üretmek amacıyla yürütülen faaliyetler sonucunda oluşan ürünün ham maddesi olarak da değerlendirilebilir.

Malzemeler genel olarak metaller, seramikler ve organik malzemeler (plastikler) olmak üzere üç ana gruba ayrılır. Bu malzemeler arasında plastikler sahip oldukları özellikler nedeniyle en önemli malzemelerden biri olarak kabul edilmektedir. Plastikler, genellikle ısı ve basınç uygulandığında kalıplanabilen veya şekillendirilebilen polimerik malzemelerdir. Genel olarak plastikler, kimyasal yapılarındaki farklılıklara göre termoplastikler ve termosetler olarak ikiye ayrılır.

Termoplastikler kolayca eritebilir ve yüksek sıcaklıklarda yeniden işlenebilir. Termosetlerin ise geri dönüşüm olanakları, kürlenme sürecinde oluşan geri dönüşü olmayan kimyasal bağlar nedeniyle sınırlıdır. Bu dezavantaj, sürdürülebilir yaklaşımların gelişmesiyle birlikte kompozit malzemelerin daha da geliştirilmesi için tetikleyici olmuştur.

Termosetlerin mekanik esnekliğini “camın” yüksek sıcaklıklarda yeniden işlenebilirliği ile birleştiren vitrimer malzemeler, geri dönüştürülemeyen termoset kompozitlere çok umut verici bir alternatif gibi görünmektedir.

Vitrimler, polimer sınıfı için nispeten yeni bir terimdir. Vitrimer, termoplastik ve termoset malzemelerin avantajlarını birleştiren yeni bir malzeme türüdür.

- 1 Assist. Prof. Dr., Marmara University, Faculty of Technology, Department of Metallurgical and Materials Engineering, yboztoprak@marmara.edu.tr, 0000-0003-1714-7394
- 2 M.Sc. Student, Marmara University, Institute of Pure and Applied Sciences, Department of Metallurgical and Materials Engineering, frkakca@gmail.com, 0009-0001-1272-7624
- 3 Assoc. Prof. Dr., Marmara University, Faculty of Technology, Department of Textile Engineering, mkayar@marmara.edu.tr, 0000-0002-0862-6900

1. Giriş

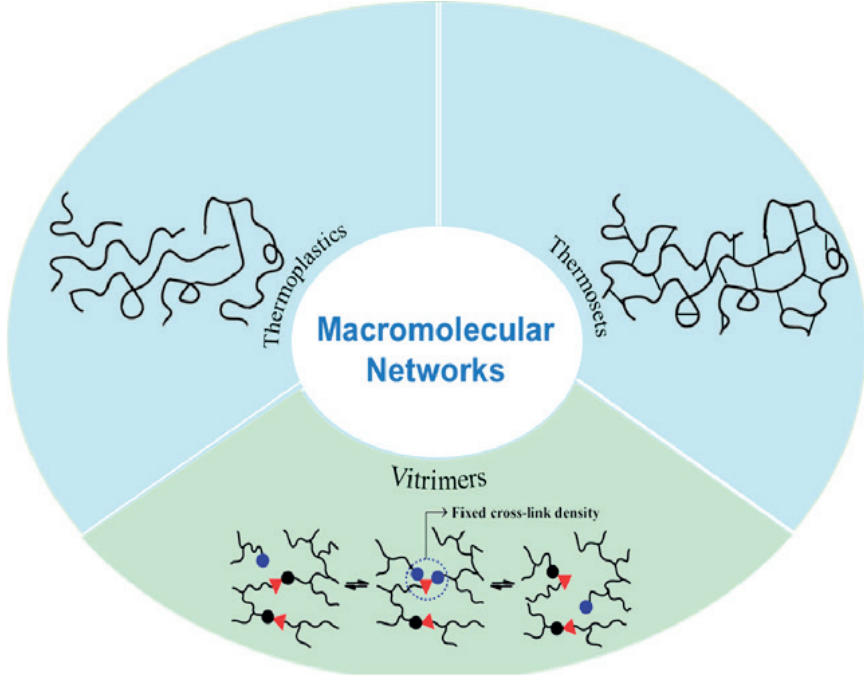
Vitrimer, polimer sınıfı içinde diğer malzemelere göre nispeten yeni bir terimdir [1]. Vitrim kelimesi Fransızca kökenli bir terim olup vitrifikasyon ve polimer kelimelerinin birleşmesinden oluşmuştur [2]. Bu polimer sınıfı, hem termosetlerin hem de termoplastiklerin özelliklerine sahip oldukları için özel bir polimer sınıfıdır. Genel olarak termoplastiklerin geri dönüştürülebilir ve yeniden işlenebilir oldukları, termosetlerin ise çapraz bağlandıktan sonra herhangi bir reaksiyona ve kimyasal değişikliğe uğramadıkları, geri dönüştürülemedikleri ve yeniden işlenemedikleri bilinmektedir. Halbuki vitrimler, termosetler gibi çapraz bağlı yapıya sahiptir ancak termoplastikler gibi geri dönüştürülebilirler.

İlk vitrim polimer, 1990'larda UIUC'de James Economy grubu tarafından geliştirilmiştir [3,4]. Araştırma grubu, bağ değişim reaksiyonlarının meydana getirdiği kovalent ağlar içindeki topoloji değişiklikleri sayesinde işlenebilen yeni bir termoset polimer sistemleri sınıfını ortaya çıkarmıştır. Bu polimer sınıfına aromatik, ısıyla sertleşen kopolyester adı verilmiştir.

Son zamanlarda ise termosetlerin özelliklerini termoplastiklerin özellikleri ile birleştiren ve vitrim adı ile adlandırılan bu yeni polimer sınıfı, 2011 yılında Leibler ve arkadaşları tarafından tanıtılmıştır. Leibler ve arkadaşları, değişim reaksiyonu sırasında ayrılmayan dinamik kovalent çapraz bağlara sahip bu malzemeler ile "vitrim" kavramını ortaya çıkarmışlardır [5,6].

2. Dinamik kovalent bağlar

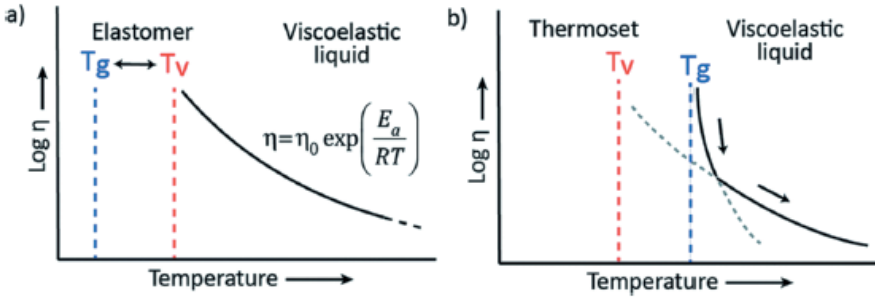
Dinamik kovalent bağlar (DCB'ler) [7-9], geleneksel karbon-karbon ve karbon-nitrojen bağlarına [10,11] kıyasla daha düşük bağ enerjilerine sahip tersinir kovalent bağlardır. Belirli koşullar altında (örn. ısı, pH ve UV ışığı) geri dönüşümlü olarak bağları koparma ve yeniden birleşme süreçlerine maruz kalabilirler. Dinamik kovalent bağlar içeren polimer ağlar, kovalent uyarlanabilir ağlar (Covalent Adaptive Network - CAN) olarak adlandırılırlar [12,13]. CAN'lar çalışma sıcaklığında termoset malzemelere benzer özellik gösterir, ancak ağ topolojisi bu tür malzemelerin geri dönüştürülmesini veya yeniden işlenmesini sağlar ve dış uyaranlar altında dinamik kovalent bağların tersinir değişim reaksiyonları ile yeniden düzenlenir. Günümüzde disülfid, imin, silikon-oksijen, boron-oksijen bağları vb. içeren tipik dinamik kovalent bağlar, polimerik malzemelerin tasarımında ve hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1. Termoplastiklerin, termosetlerin ve vitrimerlerin makromoleküler ağları [14].

3. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve topolojik donma geçiş sıcaklığı (T_v)

Camsı geçiş sıcaklığı, polimer malzemelerin temel ayırt edici özelliklerinden biri olup malzemenin camsı özelliklerini kaybederek yumuşamaya ve polimer zincirlerinin hareket etmeye başladığı sıcaklık sınırıdır. Vitrimerin ikinci geçiş sıcaklığı, aktif dinamik kovalent bağların bağ değişim reaksiyonunun gerçekleştiği sıcaklık olan topolojik donma geçiş sıcaklığıdır (T_v). Bu iki geçiş sıcaklığı (T_g ve T_v) arasındaki ilişki, vitrimer malzemelerin özelliklerini belirler. $T_g < T_v$ durumunda (Şekil 2a), sıcaklık T_g ile T_v arasında iken malzeme önce camsı halden kauçuğumsu hale geçer ve elastomer benzeri davranış sergiler, reaksiyon hızı çok yavaştır. T_v 'nin üzerindeki sıcaklıklarda malzeme, değişim reaksiyonunun bir sonucu olarak akışkan hale gelir ve viskozitesi Arrhenius yasasına göre değişim reaksiyonunun kinetiği tarafından kontrol edilir. $T_g > T_v$ ise (Şekil 2b), T_g 'nin altındaki sıcaklıklarda zincir segment hareketi olmaz. Sıcaklık T_g 'nin üzerine çıktığında değişim reaksiyonu hızla gerçekleşirken zincir segmenti hareketi kademeli olarak gerçekleşir.



Şekil 2. Vitrimidler malzemelerin viskoelastik davranışı [14]

4. Vitrimidlererin geri dönüşüm uygulamaları

Vitrimidlererin geri dönüşüm uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılan fiziksel ve kimyasal geri dönüşüm yöntemleri hakkında bilgi verilecektir.

4.1. Fiziksel geri dönüşüm

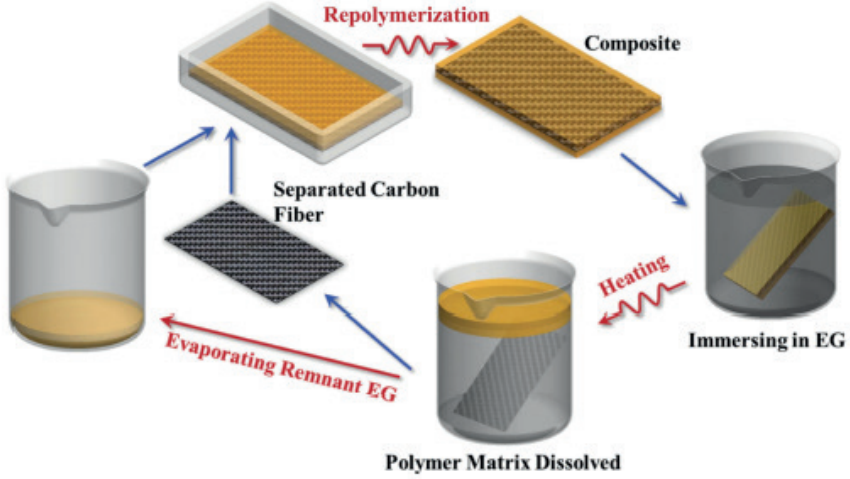
Vitrimidlererin fiziksel geri dönüşümü, geleneksel üretim yöntemleri kullanılarak veya vitrimidler toz veya pelet haline getirilerek dolgu maddesi olarak kullanımı suretiyle geri dönüştürmeyi ifade eder [15]. Fiziksel geri dönüşüm yöntemleri sıcak presleme, enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon kalıplama vb. olarak sayılabilir.

4.2. Kimyasal geri dönüşüm

Kimyasal geri dönüşüm, vitrimidlereri çözmek veya parçalamak için kimyasal çözücüler veya monomerler kullanan bir geri kazanım yöntemidir [16]. Geleneksel olarak ısıyla sertleşen polimerlerin kimyasal geri dönüşümü, genellikle yüksek sıcaklıklarda (>200 °C) ve basınçlarda, kararlı çapraz bağlı ağı bozmak için kataliz altında gerçekleştirilir. Buna karşılık yüksek sıcaklıklarda dinamik bağ değişim reaksiyonlarının meydana gelmesi nedeniyle vitrimidlererin kimyasal geri dönüşümü çok daha kolaydır [17].

Vitrimidlererin çözücü ile geri dönüştürülmesinden farklı olarak, vitrimidler bazlı kompozitler geri dönüşüm işlemi sırasında birden fazla malzemeye ayrılır. Yu ve arkadaşları [18], epoksi bazlı karbon elyaf takviyeli polimer (CFRP) kompozitlerin tamamen geri dönüşümünü sağlamışlar ve %100'e yakın geri kazanımla kapalı bir model döngüsü elde etmişlerdir. Bu dönüşüm, poliimin ve polyester vitrimidler kompozitlerdeki karbon liflerini ve polimer matrisini nicel olarak geri kazanmak ve ayırmak için başarıyla kullanılmıştır

(Şekil 3). Geri kazanılan lifler ve reçine, orijinal malzeme ile aynı mekanik özellikleri sergileyen yeni kompozitler üretmek için yeniden kullanılabilir.



Şekil 3. Elyaf takviyeli vitrimer bazlı kompozitlerin geri dönüşümü [18]

5. Vitrimerlerin adezyon uygulaması

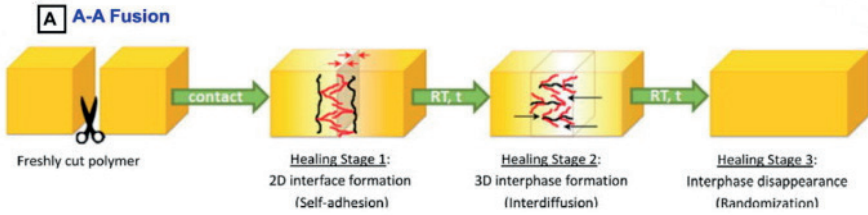
Vitrimerlerin bir diğer önemli özelliği de malzemeleri birbirine birleştirebilmeleridir. Aslında vitrimerler iyi bir arayüz teması elde etmeye yardımcı olurken arayüz çapraz bağlarının oluşumu, polimer-polimer arayüzünü güçlendirir ve vitrimer, malzemeler arasında güçlü yapışma oluşumuna olanak sağlar. Buna ek olarak vitrimerlerin eriyik viskozitesinin Arrhenius tipi sıcaklığa bağlılığı, birleştirilecek malzemelerin şeklini korurken bir yandan da kalıplı veya kalıpsız birleştirmeye izin verir. Literatürde benzer kimyasal yapıdaki vitrimerlerin birleştirilmesine ilişkin çok sayıda örnekler bulunmaktadır [19].

Tipik olarak daha yüksek konsantrasyonda değiştirilebilir bağlar içeren vitrimerlerin birleşmesi, daha yüksek mukavemet sağlar. Sıcaklığın yanı sıra katalizör yüklemesinin artırılması, uygun olduğunda birleşmeyi hızlandırır. Birleştirilmiş iki vitrimerin arayüzündeki fonksiyonel grupların birleşme işlemi sırasında tükenmediği hususu önemlidir. Bu nedenle bir ek yerinin ayrılması durumunda vitrimerin yüzeyini değiştirmeden ek yerini yeniden oluşturmak mümkündür.

6. Vitrimidlererin kendini onarma uygulaması

Polimer malzemeler, uzun süreli aşınma ve yıpranmaların yanı sıra dış etkilere kaynaklanan hasarlara karşı zayıftır, bu da performanslarının düşmesine yol açar ve bu durum çatlak oluşumu, kırılma gibi potansiyel hasarlarla sonuçlanır. Bu nedenle çatlak onarma kabiliyetine sahip polimerler, yapısal parçalanmayı önleyerek malzeme atık sorunlarını ve maliyeti azaltmasından ve malzeme ömrünü arttırmasından dolayı tercih edilirler.

Arayüze bağlı olarak, özdeş polimer ağ yüzeyinde kendi kendini onarma (A-A füzyon) süreci Şekil 4'de verilmiştir. Kendini onarma, malzemenin yalnızca dış makroskopik şeklinin değil, aynı zamanda iç mekanik özelliklerinin de (modül, mekanik dayanım ve tokluk vb.) geri kazanılması anlamına gelmektedir [20-23]. Özdeş vitrimer kalıntılarının (A-A füzyonu) kendi kendini onarması, dış etkiler altında dinamik zincir değişim reaksiyonlarını ve topolojik yeniden düzenlemelerini mümkün kılan kovalent uyarlanabilir bağların (CAN) varlığına bağlanabilir.



Şekil 4. Vitrimidlererin kendi kendini onarma süreci (A-A füzyonu) [21]

Özdeş polimer ağın kendi kendini onarma süreci Şekil 4'deki 3 aşamada gerçekleşmektedir. Başlangıçta nispeten zayıf bir 2D arayüz restorasyonunun başlangıcı ile bir adeziv süreç gerçekleşecektir. Zincir inter difüzyonu, daha sonra bu fazlar arasındaki etkileşimi bir hacim etkileşimine dönüştürür. Son olarak inter fazlar kaybolur ve malzemenin tamamen onarımıyla süreç sonuçlanır. Teorik olarak dinamik kovalent bağları taşıyan malzemeler, eğer onarım tersinir değiştirilebilir ise süresiz olarak kendi kendini onarabilir.

7. Şekil hafızalı vitrimer uygulamaları

Şekil hafızalı polimerler; ısı, ışık, manyetik alan, elektriksel alan, pH gibi faktörlerin etkisiyle şekil, renk gibi özelliklerini değiştirebilen ve bu faktörlerin etkisi ortadan kaldırıldığında başlangıçtaki haline dönebilen akıllı polimerlerdir. Şekil hafızalı polimerler ambalaj, elektronik, tekstil, biyomedikal cihaz, sensörler, uzay ve havacılık uygulamaları gibi geniş uygulama alanlarına sahiptir [24].

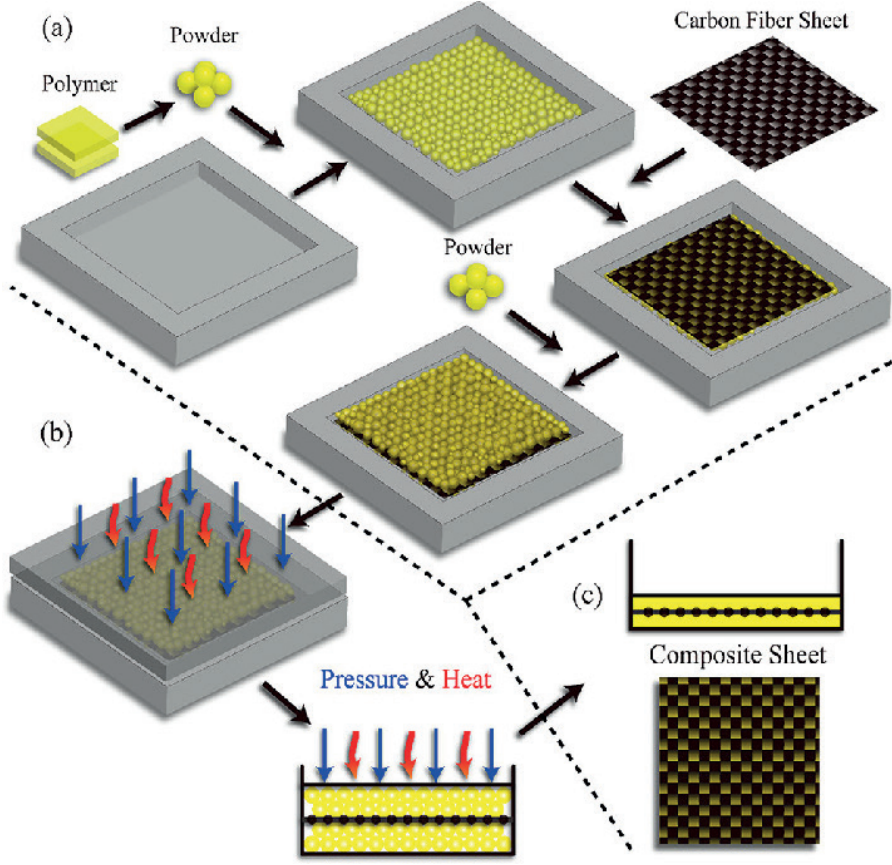
8. Vitrimer Kompozitler

Cam elyaflar enerji, denizcilik, havacılık vb. uygulamaları için kompozit parçaların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbon elyaflara kıyasla düşük gerilme modülü, yüksek yoğunluk ve düşük yorulma dayanımı gibi dezavantajlara sahip olmasına rağmen daha ekonomik olmaları, üstün yalıtım özellikleri ve yüksek kimyasal dayanım gibi avantajları nedeniyle yapısal uygulamalarda halen yaygın olarak kullanılmaktadırlar [25].

Polimer kompozit malzemelerin üretiminde termosetler yaygın olarak kullanılmaktadır [26]. Üç ana kategori vardır. **Elyaf takviyeli kompozitlerde** mukavemeti ve yorulma direncini artırmak için termoset matrise cam elyaf, karbon elyaf gibi elyaflar eklenir. Elyaf takviyeli kompozitlerin özellikleri, liflerin hizalanmasına bağlı oldukları için tipik olarak anizotropik oldukları belirtilmelidir. Bu tür malzemeler havacılık, otomotiv, gemi yapımı, enerji ve elektronik endüstrilerinde kullanım alanı bulmaktadır. **Dolgu takviyeli termosetlerde** malzemenin mukavemetini, termal kararlılığını ve alev geciktiriciliğini artırmak için silika, metal oksitler ve killer gibi inorganik malzemeler eklenir. Son olarak **yapısal kompozitlerde** eklenen malzemeler, iki veya üç boyutlu bir şekle sahiptir. Dokuma cam ve karbon elyafların yanı sıra ahşap malzemeler örnek verilebilir. Vitrimerlerin fiziksel özellikleri de kompozit malzemeler ile geliştirilebilir [27].

Luzuriaga ve ark. [28] karbon elyaf takviyeli vitrimerler üretmişlerdir, ayrıca vitrimer kompozitleri üretmek için cam elyaf da kullanmışlardır. Epoksi vitrimer matrisler ve cam elyaf kumaşlar kullanılarak tek prepreg levhalar hazırlamışlar ve sıcak pres ile preslemişlerdir. Bu üretim süreci, elle yerleştirmeye kıyasla daha iyi mekanik özelliklere sahip, mükemmel derecede kompakt, çok katmanlı bir kompozit oluşumuna yol açmıştır. Kısa bir süre sonra Chabert ve arkadaşları da hacimce %50'den fazla elyaf hacim içeriğine sahip vitrimer kompozitlerin özelliklerini incelemişlerdir [29].

Ayrıca sıcak pres yönteminin, dokuma karbon elyafı ve vitrimer tozuna dayalı başka bir elyaf takviyeli polimer kompozit üretim yöntemi için kullanıldığı da görülmektedir [30]. V. Schenk ve arkadaşları, vitrimerlerin toz bazlı yeniden işlenmesinden ilham almışlar ve vitrimer matris kompozit numunelerinin farklı sıcaklık ve basınçlarda birkaç dakika içinde (1 dakika kadar kısa) üretilebileceğini göstermişlerdir (Şekil 5). Bu, tipik bir reçine için gereken süreden oldukça kısadır.



Şekil 5. Vitrimier tozundan kompozit vitrimierlerin üretim süreci (a) Vitrimier tozu (matris) ve karbon elyaf kalıba yerleştirilir. (b) Vitrimier tozunun füzyonunu sağlamak için belirli bir süre basınç ve ısı uygulanır. (c) Sıcak pres işleminden sonra kompozit numune kalıptan çıkarılır.

Elyaf takviyeli kompozitler, reçine transfer kalıplama (RTM) tekniği ile de üretilebilmektedir. Ancak bu yöntemde bağlantı elemanlarının ve yapıştırıcıların kullanılması gerekir. Vitrimierler, birbirine birleştirilebildikleri için bu soruna ideal bir çözüm oluşturmaktadır [31].

9. Sonuç

Bu çalışmanın ana amacı, kompozit alanında bir yenilik olan vitrimierlere genel bir bakış sağlamaktır. Vitrimierler, polimer kimyasında popüler bir alana dönüşmüş ve yapılan araştırmalar ile önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Servis sıcaklığında termosetler gibi ve yüksek sıcaklıkta cam gibi davranabilmeleri, ayrıca geri dönüştürülebilir olmaları, kendi kendini onarabilmeleri ve

birleştirilebilir olmaları malzemeyi çekici kılmıştır. Bu özelliklerin tümü, dinamik kovalent değişim reaksiyonlarından türetilmiştir. Ayrıca çevre dostu ve gelişim konusunda büyük bir potansiyele sahip olan bu yeni nesil malzemenin önünde, sürdürülebilir yüksek performanslı malzemeler yapılabileceği alanlar bulunmaktadır.

Kaynakça

1. Capelot M, Unterlass MM, Tournilhac F, Leibler L. Catalytic Control of the Vitrimer Glass Transition. *ACS Macro Lett* 2012;1:789-92.
2. Young, K. Chaucer's 'Vitremyte.' *Studies in Philology*, JSTOR, 1943;40(4):4, 494-501., <http://www.jstor.org/stable/4172630> (Accessed 8 June 2023).
3. D. Frich, et al. *Polymer Engineering and Science*. 37: 541-548. (1997)
4. D. Frich, et al. *Macromolecules*. 29: 7734-7739. (1996)
5. Montarnal D, Capelot M, Tournilhac F, Leibler L. Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science* 2011;334:965-8.
6. Capelot M, Montarnal D, Tournilhac F, Leibler L. Metal-Catalyzed Transesterification for Healing and Assembling of Thermosets. *J Am Chem Soc* 2012;134:7664-7.
7. Chakma P, Konkolewicz D. Dynamic covalent bonds in polymeric materials. *Angew Chem*.2019;131(29):9784-9797.
8. Huang S, Kong X, Xiong Y, et al. An overview of dynamic covalent bonds in polymer material and their applications. *Eur Polym J*. 2020;141:110094.
9. Maeda T, Otsuka H, Takahara A. Dynamic covalent polymers: reorganizable polymers with dynamic covalent bonds. *Prog Polym Sci*. 2009;34(7):581-604.
10. Sanderson R. Multiple and single bond energies in inorganic molecules. *J Inorg Nucl Chem*. 1968;30(2):375-393.
11. Zheng J, Png ZM, Ng SH, et al. Vitrimers: current research trends and their emerging applications. *Mater Today*. 2021;51:586-625.
12. Kloxin CJ, Scott TF, Adzima BJ, et al. Covalent adaptable networks (CANs): a unique paradigm in cross-linked polymers. *Macromolecules*. 2010;43(6):2643-2653.
13. Bowman CN, Kloxin CJ. Covalent adaptable networks: reversible bond structures incorporated in polymer networks. *Angew Chem*. 2012;51(18):4272-4274.
14. Haochuan Z., Jingjing C, Guang H. and Biao Z., Recycling strategies for vitrimers, *International Journal of Smart and Nano Materials*, 2022, VOL. 13, NO. 3, 367-390
15. Zhang B, Li H, Yuan C, et al. Influences of processing conditions on mechanical properties of recycled epoxy-anhydride vitrimers. *J Appl Polym Sci*. 2020;137(41):49246.
16. Zheng N, Xu Y, Zhao Q, et al. Dynamic covalent polymer networks: a molecular platform for designing functions beyond chemical recycling and self-healing. *Chem Rev*. 2021;121 (3):1716 1745.

17. Liu T, Zhao B, Zhang J. Recent development of repairable, malleable and recyclable thermosetting polymers through dynamic transesterification. *Polymer*. 2020;194:122392.
18. Yu K, Shi Q, Dunn ML, et al. Carbon fiber reinforced thermoset composite with near 100% recyclability. *Adv Funct Mater*. 2016;26(33):6098–6106
19. Brutman JP, Delgado PA, Hillmyer MA. Polylactide Vitrimers. *ACS Macro Lett* 2014;3:607-10.
20. Kunhao Yu, An Xin, Qiming Wang, Mechanics of self-healing polymer networks crosslinked by dynamic bonds (2018) 409–431
21. A. Susa, R. K. Bose, A. M. Grande, S. van der Zwaag, S. J. Garcia, Effect of the Dianhydride/Branched Diamine Ratio on the Architecture and Room Temperature Healing Behavior of Polyetherimides, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 34068–34079, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10433>.
22. Stukalin E.B. et al., *Macromolecules* 46 (2013) 7525–7541, <https://doi.org/10.1021/ma401111n>.
23. Tang, J. et al., *J. Mater. Chem. A* 5 (2017), <https://doi.org/10.1039/c7ta06650c>.
24. Berg, G.J., McBride, M.K., Wang, C., and Bowman, C.N. (2014). *Polymer* 55 (23): 5849-5872. doi: 10.1016/j.polymer.2014.07.052.
25. Nathan J. Van Zee and Renaud Nicolay (2022) *Vitrimer Chemistry and Applications*, *Macromolecular Engineering: From Precise Synthesis to Macroscopic Materials and Applications*, Second Edition.
26. Guo, Q. (ed.) (2012). *Thermosets: Structure, Properties, and Applications*. Woodhead Publishing Limited.
27. Mirdehghan, SA, in *Engineered Polymeric Fibrous Materials*, ed. M. Latifi, Woodhead Publishing, 2021, pp. 1–58.
28. A. R. de Luzuriaga, R. Martin, N. Markaide, A. Rekondo, G. Cabanero, J. Rodríguez and I. Odriozola, *Mater. Horiz.*, 2016, 3, 241–247.
29. E. Chabert, J. Vial, J.-P. Cauchois, M. Mihaluta and F. Tournilhac, *Soft Matter*, 2016, 12, 4838–4845.
30. V. Schenk, K. Labastie, M. Destarac, P. Olivier and M. Guerre, *Vitrimer composites: current status and future challenges*, *Mater. Adv.*, 2022, 3, 8012
31. L. Yu, C. Zhu, X.-H. Sun, J. Salter, H. Wu, Y. Jin, W. Zhang and R. Long, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2019, 1, 2535–2542.

