

**T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**CAM KÜRE, CaCO₃ VE TALK DOLGULU
POLİPROPİLEN HİBRİT KOMPOZİTLERİN MEKANİK
VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Yasin KANSU
(1411026200030021)**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Doç. Dr. Nilhan Kayaman APOHAN**

İSTANBUL 2005

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca gösterdiği anlayış, destek ve yardımları için Doç.Dr. Nilhan Kayaman Apohan'a teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince bana her zaman destek olan, hiç bir konuda yardımlarını esirgemeyen Prof.Dr. Nihan Nugay ve Prof.Dr. Turgut Nugay'a teşekkür ederim.

Bu çalışmanın yapılmasındaki yardımlarının yanı sıra, gerek eğitim hayatımda gerekse iş hayatımda bildiği her şeyi benimle paylaşan ve her zaman bana yardımcı olan Dr. Osman Gökhan Ersoy'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Test numunelerin hazırlanmasında ve testlerin gerçekleşmesindeki yardımları için Hatice Yılmaz, Turgay Gönül, Sibel Odabaş ve ARÇELİK A.Ş.'ne teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca her şeyi beraber paylaştığımız, hiç bir zaman beni yalnız bırakmayan kardeşlerim Metin Yavaş, Mustafa Gül ve Semih Akgün'e teşekkür ederim.

Bütün hayatım boyunca her zaman beni destekleyen aileme teşekkür ederim.

Haziran, 2005

Yasin Kansu

İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA</u>
ÖZET	V
ABSTRACT	VII
SEMBOL LİSTESİ	IX
KISALTMALAR	X
ŞEKİL LİSTESİ	XII
TABLO LİSTESİ	XIV
BÖLÜM I. GİRİŞ VE AMAÇ	1
I.1. GİRİŞ	1
I.2. AMAÇ	2
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER	3
II.1 POLİMERLER	3
II.1.1 Polimerlerin Sınıflandırılması	3
II.1.1.1. Doğadaki Şekillerine Göre	3
a) Doğal Polimerler	3
b) Sentetik Polimerler	3
II.1.1.2. Zincir Yapısındaki Monomer Dizilişine Göre	4
a) Homopolimer	4
b) Kopolimer	4
II.1.1.3 Sıcaklık Altındaki Davranışlarına Göre Sınıflandırılması	5
II.1.1.3.1. Termosetler	5
II.1.1.3.2. Termoplastikler	5
a) Amorf Polimerler	5
b) Yarı-kristal Polimerler	5

II.1.2. Polimerlerin Özellikleri	6
II.1.2.1. Isıl Özellikler	6
II.1.2.2. Reolojik Davranışlar	7
a) Viskoz Akma	7
b) Elastik	8
c) Kauçuksal Elastiklik	8
d) Vizkoelastiklik veya Elastoviskozluk	8
II.1.2.3. Mekanik Özellikler	9
II.1.2.4. Birleşme Çizgisi İçeren Polimerlerin Özellikleri	11
II.2. POLİPROPİLEN	12
II.3. DOLGU MADDELERİ	19
II.2.1. Dolgu Maddelerinin Özellikleri	20
II.2.1.1. Mekanik Özellikler	20
II.2.1.2. Isıl Özellikler	20
II.2.1.3. Optik Özellikler	21
II.2.1.4. Yoğunluk.	21
II.2.1.5. Dayanıklılık	22
II.4. DOLGU MADDESİ OLARAK TALK	22
II.5. DOLGU MADDESİ OLARAK CaCO₃	26
II.6. DOLGU MADDESİ OLARAK CAM KÜRELER	28
II.7. KAYNAK BİLGİLERİNİN İRDELENMESİ	30
BÖLÜM III. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	32
III.1. KULLANILAN MALZEMELER	32
III.2. EKSRUDER PROSESİ	32
III.3. KARIŞTIRMA PROSEDÜRÜ	34
III.4. ENJEKSİYON KALIPLAMA YÖNTEMİ	35
III.5. FİZİKSEL TESTLER	37
III.5.1. Kül Testi	37
III.5.2. Erime Akış Oranı Testi	38
III.5.3. Yoğunluk Testi	39
III.5.4. Sertlik Testi	40
III.6. MORFOLOJİ İNCELEMESİ	40
III.7. ISIL TESTLER	41
III.7.1. Vicat Yumuşama Sıcaklığı	41
III.7.2. Isıyla Deformasyon Sıcaklığı	41
III.7.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi	42

III.8. MEKANİK TESTLER	43
III.8.1. Çekme Özelliklerinin Belirlenmesi	43
III.8.2. Birleşme Çizgisi Faktörünün Belirlenmesi	43
III.8.3. Eğme Özelliklerinin Belirlenmesi	44
III.8.4. Darbe Özelliklerinin Belirlenmesi	45
 BÖLÜM IV. TEST SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR	 46
IV.1. FİZİKSEL TESTLER	46
IV.1.1. Kül Testi	47
IV.1.2. Erime Akış Oranı	47
IV.1.3. Yoğunluk	49
IV.1.4. Sertlik	51
IV.2. MORFOLOJİ İNCELEMESİ	52
IV.3. ISIL TESTLER	56
IV.3.1. Vicat Yumuşama Sıcaklığı	57
IV.3.2. Isıyla Deformasyon Sıcaklığı Testi	59
IV.3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi	61
IV.4. MEKANİK TESTLER	65
IV.4.1. Gerilme Kuvvetindeki Değişmeler	66
IV.4.2. Uzama Yüzdesindeki Değişmeler.	68
IV.4.3. Elastik Modülündeki Değişmeler	70
IV.4.4. Birleşme Çizgisi Faktörünün Belirlenmesi	72
IV.4.5. Eğme Kuvvetindeki Değişmeler	75
IV.4.6. Darbe Kuvvetindeki Değişmeler	78
 BÖLÜM V. SONUÇLAR	 80
 KAYNAKLAR	 82
 ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

CAM KÜRE, CaCO₃ ve TALK DOLGULU POLİPROPİLEN HİBRİT KOMPOZİTLERİN MEKANİK VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmanın temel amacı, farklı yapı ve içeriklere sahip inorganik dolgu maddelerinin polipropilenin fiziksel, ısı, morfolojik ve mekanik özelliklerine etkilerini incelemektir. Dolgu maddesi olarak plaka şeklindeki talk, küresel şekillerdeki CaCO₃ ve cam küre kullanılmıştır. Dolgu maddeleri polipropilen ile ekstruderde ağırlık olarak %10, 20, 30 ve 40 oranında karıştırılmışlardır. Hazırlanan karışımlar enjeksiyon kalıplama yöntemiyle standart numuneler halinde basılmış ve testler gerçekleştirilmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda üç dolgu maddesinin de polipropilenin mekanik ve fiziksel özellikleri üzerinde farklı etkilere neden olduğu belirlenmiştir. Talk dolgusu polipropilenin mekanik özelliklerini diğer dolgu maddelerine göre arttırmasından dolayı güçlendirici dolgu maddesi olarak düşünülebilir. Ancak, birleşme çizgisi varlığında plaka şeklindeki talkın yönlenmesinden dolayı, akma dayanımı ve yüzde uzama değerlerinde önemli düşüşler gözlenmiştir. Küresel şekildeki CaCO₃ ve cam küre dolgularının ise tüm dolgu oranlarında birleşme çizgisi içeren numunelerde plaka şeklindeki talka göre çok daha iyi akma dayanımı ve yüzde uzama değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir.

Ayrıca, dolgu maddelerinin ikili karışımlarından oluşan hibrit bileşikler de polipropilene eklenip, testler uygulanmıştır. Hibrit bileşikler için dolgu oranı ağırlıkça %40 olarak belirlenmiştir. %10-30, %20-20 ve %30-10 olacak şekilde karışımlar hazırlanmış ve testler gerçekleştirilmiştir.

İki farklı dolgu maddesinin avantajlarının birleşmesi ile sinerjik bir etki oluşmuş ve oluşan bu sinerjik etki ile özellikle birleşme çizgisi olması durumunda polimerin mekanik özelliklerinde iyileşmeler meydana gelmiştir. Testler sonucunda, talk içeren hibrit karışımların daha iyi değerlere sahip olduğu bulunmuştur. Talk/CaCO₃ hibrit dolgusunun birleşme çizgisi varlığında bile polipropilen matrisi güçlendirici özelliği olduğu tespit edilmiştir.

Haziran, 2005

Yasin Kansu

ABSTRACT

ANALYSING THE MECHANICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF GLASS BEAD, CaCO₃ and TALC FILLED POLYPROPYLENE HYBRID COMPOSITES

The main aim of this research was to analyse the effect of inorganic fillers with different structure and contents from each others on the physical, thermal, morphological and mechanical properties for polypropylene. In this research, plate-like shaped talc, spherical shaped CaCO₃ and glass bead were used as fillers. Polypropylene and fillers were compounded at 10%, 20%, 30% and 40% (wt/wt ratios) with a twin-screw extruder. These composites were injection-molded as standart samples with an injection-molding machine and tests were performed.

As a result of these experiments, it was found that all of the three fillers have different effects on mechanical and physical properties of the polypropylene. Due to the talc increased mechanical properties of polypropylene more than the other fillers, we could think it is as reinforcement filler. But when the weld line occurred, drastic decrease are observed in tensile strength and strain values because of the fact that plate-like shaped talc oriented in existing weld line. On the other hand, it was observed that spherical shaped CaCO₃ and glass bead fillers have better tensile strength and strain values than plate-like shaped talc in every filler ratio and in every sample which had weld line.

Moreover, hybrid composites having the mixture of two fillers, added in polypropylene and tests were performed. Filling ratio for hybrid composites were determined as 40%. Composites prepared in 10%-30%, 20%-20%, 30%-10% (wt/wt ratios) and tests also were performed.

Synergistic effects were observed by with combination two different fillers with advantageous properties. Thanks to the this synergistic effect, some improvements could be observed in mechanical properties of the polypropylene even in in the presence of weld line. As a result of the tests, it is found that hybrid composite which has talc in it has better test results. It is observed that talc/CaCO₃ hybrid filler had reinforcing effect even weld line is present in polypropylene matrix.

June, 2005

Yasin Kansu

SEMBOL LİSTESİ

A	: Yoğunluk ölçümü için test numunesinin havadaki ağırlığı (g)
A_k	: Darbe testinde test numunesinin emdiği enerji
B	: Yoğunluk ölçümü için test numunesi ve telin suyun içindeki ağırlığı (g)
C	: Yoğunluk ölçümü için test numunesi ve telin suyun içindeki ağırlığı (g)
g	: Gram
ΔH₁	: Polimerin erimesi için gerekli olan enerji miktarı (cal/g)
ΔH₂	: Polimerin kristallenmesi için gerekli olan enerji miktarı (cal/g)
⁰K	: Kelvin
L₀	: Çekme testi için uzama ölçüm aralığı (mm)
M	: Erime akış oranı için kesilen parçaların ortalama ağırlıkları (g)
M₁	: Kül test için kroze ağırlığı (g)
M₂	: Kül test için test sonrası numune + kroze ağırlığı (g)
M_e	: Kül testi için numune ağırlığı (g)
Q_w	: 23 ⁰ C'deki suyun yoğunluğu
S	: Erime akış oranı için referans zamanı (s)
t	: Erime akış oranı için kesme zaman aralığı (s)
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı (°C)
T_m	: Kristal erime sıcaklığı (°C)
Tan δ	: Kayıp faktör
X	: Darbe testindeki test numunesinin kalınlığı (mm)
Y	: Darbe testindeki test numunesi ile çentik uzunluğu farkı (mm)
δ	: Çekme testi için uzama yüzdesi
σ	: Çekme testi için gerilme kuvveti

KISALTMALAR

Al₂CO₃	: Alüminyum karbonat
BaSO₄	: Baryum Sülfat
BÇF	: Birleşme Çizgisi Faktörü
CaO	: Kalsiyum oksit
CaCO₃	: Kalsiyum karbonat
CH₃	: Metil
C₃H₇	: Propilen
Cu	: Bakır
DSC	: Differential Scanning Calorimetry
DTA	: Dynamic Thermal Analysis
Fe₂O₃	: Demir oksit
HDT	: Heat Deflection Temperature
H₂O	: Su
K₂O	: Potasyum oksit
MFI	: Melt Flow Index
MgO	: Magnezyum oksit
MgCO₃	: Magnezyum karbonat
MnO₂	: Mangan oksit
Na₂CO₃	: Sodyum karbonat
Na₂O	: Sodyum oksit
NaOH	: Sodyum hidroksit
PP	: Polipropilen
PP+10K	: Ağırlık olarak %10 CaCO ₃ dolgulu Polipropilen
PP+20K	: Ağırlık olarak %20 CaCO ₃ dolgulu Polipropilen
PP+30K	: Ağırlık olarak %30 CaCO ₃ dolgulu Polipropilen
PP+40K	: Ağırlık olarak %40 CaCO ₃ dolgulu Polipropilen
PP+10T	: Ağırlık olarak %10 Talk dolgulu Polipropilen

PP+20T	: Ağırlık olarak %20 Talk dolgulu Polipropilen
PP+30T	: Ağırlık olarak %30 Talk dolgulu Polipropilen
PP+40T	: Ağırlık olarak %40 Talk dolgulu Polipropilen
PP+10C	: Ağırlık olarak %10 Cam Küre dolgulu Polipropilen
PP+20C	: Ağırlık olarak %20 Cam Küre dolgulu Polipropilen
PP+30C	: Ağırlık olarak %30 Cam Küre dolgulu Polipropilen
PP+40C	: Ağırlık olarak %40 Cam Küre dolgulu Polipropilen
PP+10K+30T	: Ağırlık olarak %10 CaCO ₃ ve %30 Talk dolgulu Polipropilen
PP+20K+20T	: Ağırlık olarak %20 CaCO ₃ ve %20 Talk dolgulu Polipropilen
PP+30K+10T	: Ağırlık olarak %30 CaCO ₃ ve %10 Talk dolgulu Polipropilen
PP+10K+30C	: Ağırlık olarak %10 CaCO ₃ ve %30 Cam Küre dolgulu Polipropilen
PP+20K+20C	: Ağırlık olarak %20 CaCO ₃ ve %20 Cam Küre dolgulu Polipropilen
PP+30K+10C	: Ağırlık olarak %30 CaCO ₃ ve %10 Cam Küre dolgulu Polipropilen
PP+10C+30T	: Ağırlık olarak %10 Cam Küre ve %30 Talk dolgulu Polipropilen
PP+20C+20T	: Ağırlık olarak %20 Cam Küre ve %20 Talk dolgulu Polipropilen
PP+30C+10T	: Ağırlık olarak %30 Cam Küre ve %10 Talk dolgulu Polipropilen
PBT	: Polibütilteraftalat
PET	: Polietilteraftalat
PPS	: Polifenilsülfat
PVC	: Polivinilklorid
SEM	: Scanning Electron Microscopy
SiO₂	: Silika
UV	: Ultra Viole
TiCl_{xxx}	: Titanyum tetraklorid

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Şekil II.1 Kopolimer tipleri	4
Şekil II.2 Polimerik malzemelerde gerilme-uzama eğrileri	9
Şekil II.3 Polimerlerin gerilme-uzama eğrisinin incelenmesi	10
Şekil II.4 Polipropilenin yapısı	12
Şekil II.5 Polimerizasyon tepkimesi	13
Şekil II.6 Ataktik Polipropilen	13
Şekil II.7 Sindiyotaktik Polipropilen	14
Şekil II.8 İzotaktik Polipropilen	14
Şekil III.1 Ekstruderin Açık Şekli	33
Şekil III.2 Çift Vidalı Ekstruder	33
Şekil III.3 Enjeksiyon Makinesi	35
Şekil III.4 Enjeksiyon Kalıpları	36
Şekil III.5 Kül Fırını	37
Şekil III.6 Erime Akış Oranı Ölçüm Cihazı	38
Şekil III.7 Sertlik Ölçüm Cihazı	40
Şekil III.8 Isıyla Deformasyon / Vicat Yumuşama Sıcaklığı Test Cihazı	41
Şekil III.9 DSC Test Cihazı	42
Şekil III.10 Çekme Cihazı	43
Şekil III.11 Eğme Cihazı	44
Şekil III.12 Darbe Cihazı	45
Şekil IV.1 Dolgu maddesi ilavesi ile erime akış oranındaki değişiklikler	48
Şekil IV.2 Dolgu maddesi karışımları ile yoğunluk değişimi	50
Şekil IV.3 Dolgu maddesi ilavesi ile sertlik değişimi	51
Şekil IV.4 Saf PP içeren malzemenin SEM görüntüsü	52

Şekil IV.5 PP + %40 CaCO ₃ içeren malzemenin SEM görüntüsü	52
Şekil IV.6 PP + %40 Cam küre içeren malzemenin SEM görüntüsü	53
Şekil IV.7 PP + %40 Talk içeren malzemenin SEM görüntüsü	53
Şekil IV.8 Polipropilen ile %20 CaCO ₃ ve %20 talk içeren malzemenin SEM görüntüsü	54
Şekil IV.9 Polipropilen ile %20 CaCO ₃ ve %20 cam küre içeren malzemenin SEM görüntüsü	54
Şekil IV.10 Polipropilen ile %20 Cam küre ve %20 talk içeren malzemenin SEM görüntüsü	55
Şekil IV.11 Dolgu maddesi ilavesi ile vicat yumuşama sıcaklığındaki değişiklikler	58
Şekil IV.12 Dolgu maddesi ilavesi ile ısı altında eğilme sıcaklığı değişimi	60
Şekil IV.13 Dolgu maddesi katkılı polipropilenin erime sıcaklığı ve enerjilerindeki değişimler	62
Şekil IV.14 Dolgu maddesi ilaveli polipropilenin kristallenme sıcaklığında ve kristallenme enerjisindeki değişiklikler	64
Şekil IV.15 Birleşme çizgisi içeren ve içermeyen numunelerin gerilme özellikleri	67
Şekil IV.16 Birleşme çizgisi içeren ve içermeyen numunelerin uzama yüzdeleri	69
Şekil IV.17 Dolgu maddesi katkılı polipropilenin birleşme çizgisi varlığında ve yokluğunda oluşan elastik modül değerlerindeki değişim	71
Şekil IV.18 Akma sınırındaki gerilme kuvveti, uzama ve elastik modül için birleşme çizgisi faktörleri karşılaştırılması	74
Şekil IV.19 Dolgu maddesi katkılı polipropilenin eğme için gerilme kuvveti, uzama ve elastik modül değerlerinin karşılaştırılması	77
Şekil IV.20 Dolgu maddesi katkılı polipropilenin darbe kuvvetindeki değişimler	79

TABLO LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Tablo II.1 Polipropilenin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	18
Tablo II.2 Talkın genel olarak kimyasal içeriği	22
Tablo II.3 Talk dolgulu polimerlerin genel özelliklerindeki değişim	25
Tablo II.4 Saflaştırılmış kalsiyum karbonat'ın kimyasal kompozisyonu	26
Tablo II.5 Kalsiyum karbonat dolgulu polimerin genel özelliklerinin değişimi	27
Tablo II.6 Cam kürelerin kimyasal içeriği	28
Tablo II.7 Cam küre dolgulu polimerlerin genel özelliklerindeki değişim	29
Tablo III.1 Kullanılan dolgu maddelerinin kimyasal yapıları	32
Tablo III.2 Karıştırma planı ve isimlendirme	34
Tablo IV.1 Dolgu maddesi katkılı polipropilenin fiziksel özelliklerindeki değişim	46
Tablo IV.2 Dolgu maddesi katkılı polipropilenin ısı özellikleri	56
Tablo IV.3 Dolgu maddesi katkılı polipropilenin erime sıcaklığı ve enerjisi ile kristallenme sıcaklığı ve enerjisi değerleri	61
Tablo IV.4 Birleşme çizgisi içeren ve içermeyen malzemelerin akma sınırındaki gerilme kuvveti , uzama ve elastik modülleri	65
Tablo IV.5 Gerilme kuvveti, uzama ve elastik modül için birleşme çizgisi faktörleri	72
Tablo IV.6 Dolgu maddesi ilaveli polipropilenin eğme testi için gerilme kuvveti, uzama ve elastik modül değerleri	75
Tablo IV.7 Dolgu maddesi katkılı polipropilenin darbe kuvveti değerleri	78

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

I.1. GİRİŞ

Seramik, metal, kağıt ve camların yerine plastik malzemelerin tercih edilmesinden dolayı, plastik sektörü çok hızlı şekilde büyümeye başlamıştır. Plastik malzemeler paketlenme, otomobiller, elektriksel aletler ve mobilyalar başta olmak üzere birçok sektörde kullanılmaktadırlar. Onların diğer malzemelere oranla tercih edilmesinin nedenleri arasında düşük ağırlık, üretim kolaylığı, kırılma dayanımı ve bitmiş üründe oluşan fiyat azalması yer almaktadır. Proteinler, doğal kauçuk ve selüloz gibi doğal polimerlerin var olmasına rağmen, sentetik polimerler günümüzde çok fazla miktarda kullanılmaktadır.

Endüstriyel ihtiyaçların sürekli gelişmesinden dolayı iyileştirilmiş malzemelere olan ihtiyaçta artmaktadır. Yüksek dayanım ve modül, yüksek ısıl sönümlenme özelliği, yüksek ısıl deformasyon sıcaklığı, kolay üretilebilirlik ve düşük fiyatlar nedeniyle dolgu maddesi katkılı polimer kullanımı tercih edilmektedir.

Plastikler için dolgu maddeleri aktif ve aktif olmayan olmak üzere iki gruba ayrılabilirler. Aktif dolgu maddeleri polimerik malzemenin genel özelliklerinin iyileşmesinde etkilidirler. Aktif olmayan dolgu maddeleri ise polimerik malzemenin özelliklerinde olumsuz sonuçlara neden olmasına rağmen, ucuzlukları nedeniyle tercih edilebilirler. Dolgu maddelerinin parçacıkları küresel, kübik, blok, plakamsı ve elyaf şeklinde olabilir. Farklı parçacık büyüklüklerinde bulunabilmelerine rağmen, iyi sonuçlar vermeleri nedeniyle küçük parçacık büyüklüğü tercih edilmektedir. Dolgu maddesi kullanımı ile polimerin fiziksel, kimyasal, ısıl ve elektriksel özelliklerinde değişimler olabilir. Bu değişimlerin bazıları olumlu yönde olurken, bazıları ise olumsuz yönde gerçekleşebilir. Bu nedenle, uygun dolgu maddesi seçimi son ürün için istenilen özelliklere göre yapılmalıdır.

I.2. AMAÇ

Bu çalışmanın temel amacı, çeşitli yapı ve içerikteki dolgu maddelerinin ve bu dolgu maddelerinin hibrit karışımlarının polipropilenin fiziksel, ısı, morfolojik ve mekanik özelliklere etkilerini incelemektir. Dolgu maddesi olarak plaka şeklindeki talk, küresel şekillerdeki kalsiyum karbonat ve cam küre kullanılacaktır. Dolgu maddeleri polipropilene ekstruder kullanılarak ilave edilecektir. Enjeksiyon kalıplama yöntemiyle standart test numuneleri basılarak, testler yapılacaktır. Testler sonunda dolgu maddelerinin polipropilen üzerine olan etkileri incelenecektir.

En önemli adım ise dolgu maddelerinin ikili kombinasyonları halinde karışımlarının (hibrit) farklı dolgu oranlarında polipropilene ilave edilerek, polimerin özellikleri üzerine etkilerini incelemektir.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1. POLİMERLER

Polimer ismi, yunanca çok anlamına gelen “poly” ve parça anlamına gelen “meros” sözcüklerinin birleşmesi ile meydana gelmiştir. Polimerler, karbon iskelet üzerinde genellikle kovalent bağlı radikal grupları içeren ve birbirini tekrar eden ünitelerden oluşan zincir moleküllerdir [1].

II.1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

II.1.1.1. Doğadaki Şekline Göre Sınıflandırma

Polimerleri doğadaki şekillerine göre ikiye ayırabilmek mümkündür.

a) Doğal Polimerler : Doğada bulunan ve yaşamımızın temel maddelerinden olan selüloz, proteinler, nişasta, jelatin ve kauçuk doğal polimerlerin arasında yer alırlar.

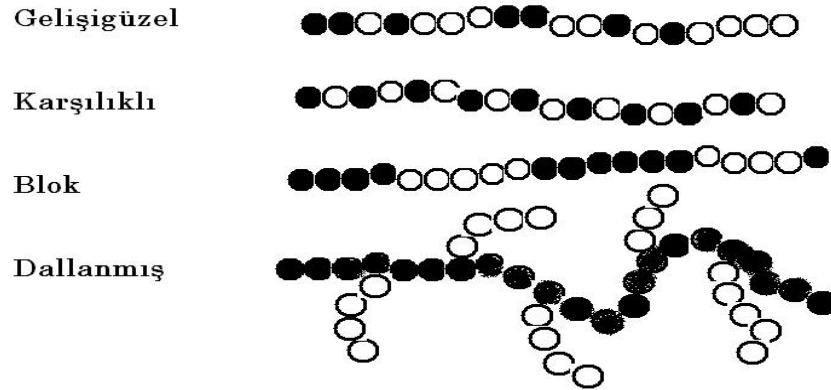
b) Sentetik Polimerler : Plastikler, fiberler, elastomerler, reçineler, yapıştırıcılar bu tür polimerlerin içerisinde yer alırlar [2].

II.1.1.2. Zincir Yapısındaki Monomer Dizilişine Göre Sınıflandırma

Polimerlerin zincir yapısındaki monomer dizilişine göre sıralanması iki şekilde olabilir.

a) Homopolimer : Tek bir çeşit monomerden oluşan polimer zinciridir. Eğer homopolimer doğrusal şekilde ise lineer, bu zincire bağlı olarak bazı yan zincirler varsa dallanmış, polimer zincirleri birbirine ara zincirler ile bağlanarak üç boyutlu ağ yapı oluşturuyor ise çapraz bağlı olarak tanımlanır.

b) Kopolimer : İki veya daha fazla sayıda ve farklı özelliklere sahip monomerlerin birleşik bir yapı oluşturması ile oluşurlar. Bu reaksiyon sonucunda oluşan kopolimerin özellikleri onu oluşturan merlerin özelliklerinden oldukça farklıdır ve kopolimerizasyon sonucunda polimer zincirinin düzeni bozulur. Bozulan zincir yapıları kristal oluşumunu engeller ve yeni oluşan zincir yapılarına göre farklı tip kopolimerler elde edilir. Şekil II.1’de oluşabilecek kopolimer tipleri verilmektedir [1].



Şekil II.1: Kopolimer tipleri [1]

II.1.1.3. Sıcaklık Altındaki Davranışlarına Göre Sınıflandırılması

Polimerik malzemeleri değişen sıcaklıklara göre davranışları açısından termosetler ve termoplastikler olarak ikiye ayırmak mümkündür.

II.1.1.3.1. Termosetler : Sıcaklık artışı ile yumuşayarak şekillendirilebilen ancak sıcaklık artışına devam edilmesi durumunda molekül zincirinde dallanma ve karşılıklı bağlanma gerçekleşen polimerlerdir. Isıtma ile sertleşme ve mukavemet kazanımı gerçekleşebilir. Çapraz bağ oluşumu nedeniyle malzemenin kimyasal doğasında tersinmez değişimler meydana geldiğinden, bu tip malzemeler tekrar ısıtma ile ergitilemez, şekillendirilemezler. Tekrar ısıtma malzemenin yanmasına ve bozulmasına neden olabilir. Termoset polimerlere örnek olarak fenol formaldehit reçineleri (bakalit), melamin, epoksi reçineleri, poliisopren, stiren bütadien kauçuk, nitril kauçuk ve poliüretan sayılabilir [3,4].

II.1.1.3.2. Termoplastikler : Sıcaklık akışı ile viskoz hale gelen ve akıcı halde kalıplandıktan sonra soğutulularak sertlik ve mukavemet kazandırılan polimerlerdir. Genellikle doğrusal yapıda olan bu polimerler tekrar ergitilebilir ve geri kazanılabilirler. İki çeşit termoplastik malzeme bulunmaktadır.

a) Amorf Polimerler : Yüksek miktarda olan sıralanmış kristalin bölgelere sahip değildir. Bu malzemeler ısıtıldıkları zaman eriyebilecek kristallere sahip olmadıkları için belirgin bir erime noktaları yoktur. Polimerin camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklara ulaşıldığı zaman yumuşama başlar. Camsı geçiş sıcaklığının altında ise malzeme, sert ve katı malzemeler gibi davranır. Amorf polimerlere örnek olarak polistiren, polivinilklorür, polikarbonat ve akronitrilbütadienstiren verilebilir.[3]

b) Yarı-kristalin Polimerler : Yüksek miktarda sıralanmış kristalin bölgelere sahiptirler. Kristalin malzemeler genellikle kristalinite yüzdesine göre tanımlanırlar. En fazla kristalin bölgeye sahip polimerlerden biri %90 civarında kristaliniteye sahip olan yüksek yoğunluktaki polietilendir. Yarı-kristal malzemeler erime noktalarına kadar ısıtılmadığı sürece kristal yapı bozulmaya başlamayacaktır. Bu nedenle,

amorf malzemelerden farklı olarak yarı-kristal malzemeler birinci dereceden faz transferine maruz kalırlar. Kristal bölgeler aynı derecede kristal mükemmelliğine sahip olamadıklarından, erime tek bir sıcaklıkta değil de belli bir erime aralığı içerisinde gerçekleşir. Yarı-kristal polimerlere örnek olarak polietilen, polipropilen, etilen vinil asetat verilebilir.[3]

II.1.2. Polimerlerin Özellikleri

II.1.2.1. Isıl Özellikleri

Temel olarak karbon, hidrojen, oksijen ve azot gibi elementlerden oluşan küçük molekül ağırlıklı organik moleküller ve polimerler ancak belirli sıcaklıklara kadar yapı ve özelliklerini koruyabilmektedirler. Polimerlerin pek çoğunun kullanılabilir sıcaklık aralığı 100^0-200^0C 'a kadardır. Bazı özel durumlarda bu sıcaklık limitleri birkaç yüz derece daha arttırılabilir. Genel olarak sıcaklık 500^0C veya daha yükseğe çıkartılacak olursa, organik yapılar bozunur ve nispeten küçük molekül ağırlıklı parçalara bölünürler.

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, T_g , ve kristal erime sıcaklığı, T_m , maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem T_g , hem de T_m 'in altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer lastik olarak kullanılacaksa daima T_g 'nin üzerindeki ve T_m 'in altındaki bir sıcaklıkta bulunmalıdır. T_m 'de bir polimer katı halden sıvı hale dönüşür, T_g 'de ise katı halden elastik konuma dönüşme yer alır.

Isıl geçişleri saptamak amacı ile, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek mümkündür. Örneğin spesifik hacmin, kırılma indisinin, dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi camlaşma ve erime sıcaklıklarında kesiklikler olarak ortaya çıkar ve böylece iki büyüklük saptanmış olur. Ancak, T_g ve T_m 'nin saptanmasında çabuk ve kolay sonuç alınan termal yöntemler giderek daha çok kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir [5,6].

Polimerlerin ısı ile yapısal değişim sıcaklıklarını pratikte saptamanın değişik birkaç yolu daha vardır. Bunlar vicat yumuşama sıcaklığı ve ısıyla deformasyon sıcaklıklarının (HDT) ölçümüdür.

II.1.2.2. Reolojik Özellikler

Polimer malzemenin dıştan gelen bir etkiye karşı göstereceği mekanik davranış iki şekilde olabilir.

- 1) Tersinir Deformasyon (Elastik Deformasyon)
- 2) Tersinmez Deformasyon (Viskoz Deformasyon)

Elastik deformasyon gerilimin fonksiyonudur. En önemli özelliği, kullanılan enerjinin geri kazanılmasıdır. Bir lastik kauçuğun uzatılıp serbest bırakılması tersinir bir davranış göstermektedir. Cam macununun belli bir gerilim alanındaki davranışı ise genellikle viskoz davranış göstermektedir.

İkinci türde akmanın sürekliliği, enerjinin sürekliliğine bağımlıdır. İş, mekanik olarak geri kazanılmaz ve ısı olarak yok olmaktadır. Tersinmez deformasyon gerilimin fonksiyonudur, ancak yalnız akma ile uygulanan gerilimi dengede tutmaktadır.

Polimerlerin viskozite değişimi oldukça geniş bir alanı kapsamaktadır. Bu durum viskoz davranıştan elastik özelliğe veya elastik davranıştan viskoz özelliğe geçiş ve geçiş aralıkları oluşmasına neden olmaktadır. Bu davranış şekillerini dört grupta inceleyebiliriz.

a) Viskoz Akma : Erime sıcaklığının üstündeki polimerin tersinmez deformasyonudur. Polimerlerde hiçbir zaman ideal viskoz akma gözlenmez. Ancak yinede belirli şartlar altında ideale yakın viskoz akma sağlanabilir.

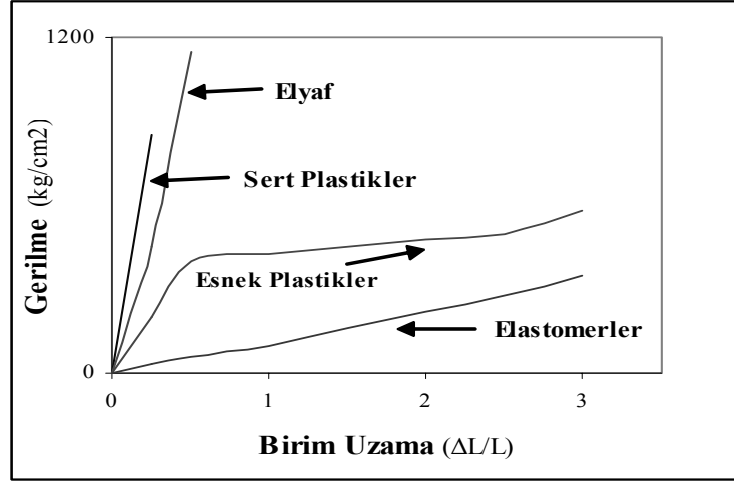
b) Elastik : Polimer zincirlerinin hareketleri tamamıyla kısıtlanmıştır. Mikro düzeyde, polimer zincirleri arasındaki bağların gerilmesi ve bağ açılarının deforme olması beklenen hareketlerdir. Polimer cam gibi kırılğan özellik gösterir ve mekanik davranışı ideal elastik deformasyondur.

c) Kauçuksal Elastiklik : Camsı geçiş sıcaklığı ile erime sıcaklığı arasındaki bölgede, yüksek molekül ağırlıklı amorf polimerlerde gözlenmektedir. Polimer zincirleri belirli bir hareket özgürlüğüne sahiplerdir. Fakat bu hareket zincirler arasındaki çapraz bağlar nedeniyle kısmen önlenmiştir.

d) Vizkoelastiklik veya Elastoviskozluk : Polimerin zamana bağımlı deformasyonu (viskoz) ile zamana bağımlılık göstermeyen (elastik) deformasyonlarının birlikte oluşumu sonucu ortaya çıkan mekanik davranış türüdür. Polimerde zamana bağımlı deformasyon, polimer moleküllerinin denge konumundan ayrılıp yeni konumlar kazanmasıyla olmaktadır [7].

II.1.2.3. Mekanik Özellikler

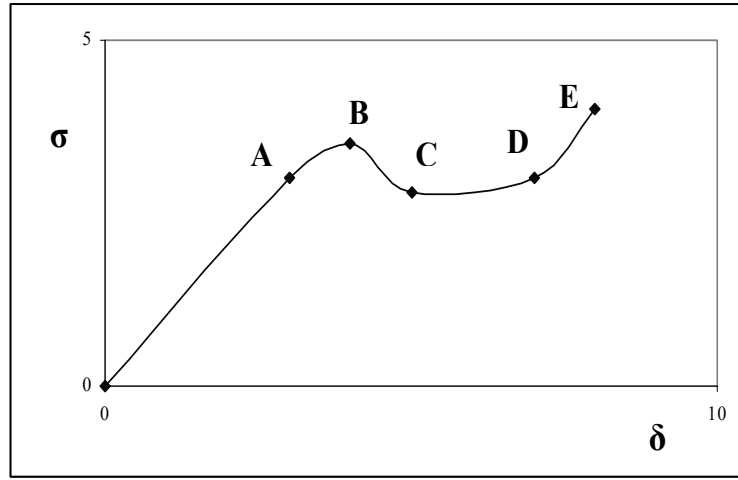
Polimerik malzemelerin mekanik özellikleri gerilme-uzama (stress-strain) davranışları ile belirlenebilmektedir. Standart numuneler belirli bir yönde gerdirilerek, davranışları kaydedilmektedir. Şekil II.2’de değişik polimerik maddelerin gerilme-uzama eğrileri verilmektedir.



Şekil II.2: Polimerik malzemelerde gerilme-uzama eğrileri [8]

Bu davranışa göre polimerik maddeler elyaf (lifler, fiberler), sert plastikler, esnek plastikler ve elastomerler olarak dört gruba ayrılabilir. Her grup içerisinde çok miktarda polimer yer almaktadır [8].

Polimerik malzemelerin gerilme-uzama eğrilerini daha ayrıntılı incelemek için camsı geçiş sıcaklığının üstünde sabit hızla çekme deneyi yapılmış ve Şekil II.3’deki grafik elde edilmiştir. Grafikteki harflere göre polimerin gösterebileceği davranışlar belirtilmiştir.



Şekil II.3: Polimerlerin gerilme - uzama eğrisinin incelenmesi [7]

O-A : Gerilme kuvveti (σ) - uzama (δ) eğrisi düzgün doğrudur. Bu davranış elastik deformasyondur. Doğrunun eğimi elastik modülüsü verir.

A-B : Gerilme kuvveti artışı, uzamanın artmasına karşın azalmıştır. B noktasında bu değer maksimuma ulaşmıştır. B noktası polimerin akma noktasıdır.

B-C : Polimerde boyun oluşmasının olduğu bölgedir. Plastik deformasyon ve akma boyun üzerinden çekme sürdürükçe devam eder. Boyun oluşması C noktasında tamamlanır.

C-D : Gerilme kuvveti hemen hemen sabittir. Zincirler akma gösterir. Uzama devam ettiği sürece zincirler çekilme doğrultusunda yönlendirler. Bu tür işleme soğuk çekme veya soğuk akma denir. D noktasında daha düzenli bir hal alır.

D-E : Soğuk çekmenin veya plastik akmanın bittiği ve deformasyon sertleşmesi sonucu polimerde gerilim direncinin hızla arttığı bölgedir.

E : Bu noktada kopma meydana gelir [7].

II.1.2.4. Birleşme Çizgisi İçeren Polimerlerin Özellikleri

İki veya daha fazla olan ve ayrı cephelerde ilerleyen eriyiğin farklı yönlerde buluşması sonucunda birleşme çizgisi oluşur. Bu durum çok yolluklu kalıp tasarımlarında kaçınılmaz bir sonuç ve enjeksiyon kalıplama için oluşabilecek problemlerden biridir. Birleşme çizgisi oluşumu ile polimerin gücünde, uzun süreli dayanımında ve yüzey kalitesinde olumsuz sonuçlar oluşabilir.

Birleşme çizgileri soğuk ve sıcak birleşme çizgisi olarak ikiye ayrılırlar [9-11]. Soğuk birleşme çizgisinde iki eriyik cephesi kafa-kafaya çarpışır ve birleşmeden sonra akış olmaz. Bu tip birleşme çizgisi, çok düşük kuvvetlerin oluşmasına neden olur. Sıcak birleşme çizgisi ise iki veya daha fazla eriyik akısının birleşmesiyle oluşur. Soğuk birleşmeden farklı olarak, birleşmeden sonra ek bir akış meydana gelir. Sel-dan'ın araştırmalarına [10] göre, sıcak birleşme çizgisi ile soğuk birleşme çizgisine oranla daha yüksek kuvvet değerleri oluşmuştur.

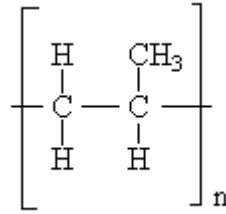
En düşük birleşme çizgisi dayanımı kırılğan amorf polimerler ile elde edilir. Sünek amorf veya yarı kristalin polimerler ile de yüksek değerler meydana gelir. Kristalin derecesi, kristal büyüklükleri ve kristallerin dağılımı yarı kristalin polimerlerin birleşme çizgisi dayanımını etkileyen ek faktörlerdir [12].

Dolgulu veya güçlendirilmiş polimerin dayanım kaybının dağılmış fazların en/boy oranı (aspect ratio) ile ilgili olduğu belirlenmiştir. Yüksek en/boy oranına sahip cam elyaf ve talk dolgulu polimerlerin dayanımında büyük azalmalar gözlemlenmektedir. Nadkarmi [12] tarafından belirtildiğine göre cam elyaf varlığında PP, PBT, PET ve PPS gibi yarı kristalin polimerlerin soğuk birleşme çizgisi kuvvetlerinde önemli bir azalma olmaktadır. Kırık yüzeylerin taramalı elektron mikroskobu görüntülerinde, elyaflar birleşme çizgisine paralel olarak yönelmiş halde bulunmaktadır. Birleşme çizgisi karşısındaki elyaf akışı eksikliğinden dolayı birleşme çizgisi varlığıyla önemli azalmalar olmaktadır. Küresel katkılar (cam küre veya CaCO_3) ise birleşme çizgisi varlığında kuvvet değişmelerine neden olmamaktadır. Fisa tarafından yapılan araştırmalarda da sıcak birleşme çizgisi için benzer gerilme dayanımı azalmaları belirlenmiştir [13].

Kalıp sıcaklığı, eriyik sıcaklığı, enjeksiyon hızı ve enjeksiyon basıncı gibi proses parametrelerinin termoplastiklerin enjeksiyon kalıplama ile oluşmuş birleşme çizgisinin gerilme özelliklerine etkisi Malguarnera ve Manisali [14] tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda en önemli proses parametrelerinin eriyik ve kalıp sıcaklığı olduğu belirlenmiştir.

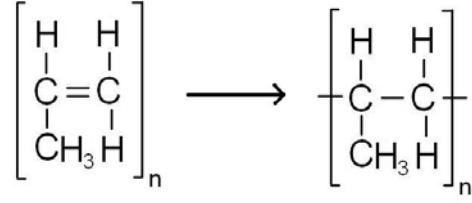
II.2. POLİPROPİLEN

Tüm dünyada en çok kullanılan polimerler arasında olan polipropilenin (PP) ilk ticari uygulaması 1958 yılında Giulio Natta tarafından geliştirilmiştir. Polipropilen, polietilen gibi poliolefinler grubuna aittir. Yarı kristalin yapısı, birim hacme düşen düşük maliyeti, kolay işlenebilme gibi geniş özelliklere sahip, genel amaçlı bir termoplastiktir. Polipropilen monomeri, üzerinde bir adet metil (CH₃) grubu bulunduran etilen meri olarak tanımlanabilir.



Şekil II.4: Polipropilenin yapısı [9,15]

Polipropilen, propilen (C₃H₆) monomerlerinin katılma polimerizasyonu yöntemiyle birbirleri ile birleşip uzun doğrusal zincirler oluşturması ile elde edilmektedir. Doğalgaz yada hafif petrol türevlerinden 800⁰C üzerindeki sıcaklıklarda elde edilen yüksek saflıktaki propilen gazı katalizörler yardımı ve ağır yüksek basınç reaktörlerinin devreye girmesi ile polimerizasyon gerçekleşmektedir. Bu polimerizasyon mekanizması Ziegler-Natta katalizine göre monomerlerin baş-kuyruk olarak birleştirilmesi şeklinde gerçekleştirilir.

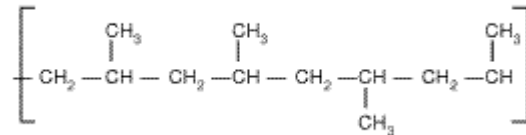


Şekil II.5: Polimerizasyon tepkimesi [4]

Ziegler-Natta yöntemine göre yüksek saflıktaki monomer sıvı halde ve düşük basınçta çözücü eleman olarak %90 nafta ve kataliz elemanı olarak %10 titanyum tetraklorid (TiCl_{xxx}) ve trietilalüminyum içeren süspansiyon içerisine katılır. Bu iki kataliz elemanı nafta içerisinde reaksiyona girerler. Gerek duyulduğu takdirde bir üçüncü kataliz elemanı olarak hidrojen molekül ağırlığını kontrol etmek amacıyla süspansiyona eklenebilir. Polimerizasyon tepkimeleri $30\text{-}100^\circ\text{C}$ ve $0,5\text{-}1,5\text{ MPa}$ arasındaki sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştirilebilir. Polimerizasyonun 60°C ve 8 saatte gerçekleştirilmesi sonucunda %80-85 polimer dönüşümü sağlanır ve daha sonra elde edilen polimerden çözücü uzaklaştırılıp yıkandıktan sonra 80°C 'de kurutulur [16].

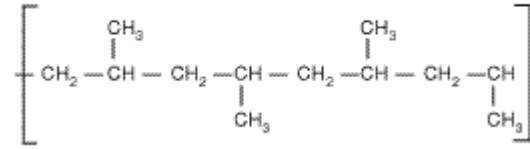
Polimerler, polimer zincirlerindeki atom veya atom gruplarının uzaysal konumlarının dağılımını gösteren stereo düzenlerine göre üçe ayrılırlar. Bu zincir yapıları polimerin hem kristalitlerin oluşumunu hem de T_g 'yi etkilerler. Bu yapılar ataktik, izotaktik ve sindiyotaktik polimerlerdir [1].

Ataktik Polipropilen : Polimer zincirinin üzerindeki metil (CH_3) grubunun yeri herhangi bir düzen teşkil etmez. Ataktik polipropilen malzemeler yapışkan gibi kullanışlı olmayan, 74°C 'de yumuşayan malzemelerdir.



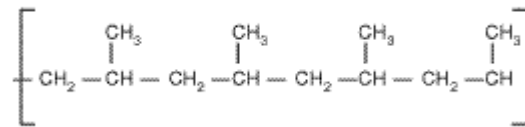
Şekil II.6: Ataktik Polipropilen [17]

Sindiyotaktik Polipropilen : Metil grubu düzenli olarak zincirin her iki tarafında da yer alır. Yüksek mertebeli simetrisinden ötürü sindiyotaktik yapılar kolayca kristallenebilirler. Ataktik polipropilene göre daha kullanışlı olup, 175⁰C civarında erirler.



Şekil II.7: Sindiyotaktik Polipropilen [17]

İzotaktik Polipropilen : Metil grubu her iki karbondan bir olmak üzere aynı yönde eklenmiştir. İzotaktik yapıya sahip olan polimerler kristallenmeye oldukça elverişli olup birbirleri üzerinde sıkı bir şekilde dizilebilirler. Bu durum polimerin kristal yapıya sahip olmasında oldukça etkilidir.



Şekil II.8: İzotaktik Polipropilen [17]

Tek taraflı şeklinden dolayı izotaktik polipropilen ve düzenli şeklinden dolayı sindiyotaktik polipropilen eriyik haldeyken soğutulduğu zaman kristalleşebilirler. Polipropilenin enjeksiyon kalıplama ve ekstrüzyon için ticari olarak kullanılan şekli ağırlıklı olarak (%94-97) izotaktik şeklidir [18].

Polipropilen, düzenli bölgeye (kristalin) ve düzensiz (amorft) bölgeye sahip olarak sınıflandırılabilir. Soğutma hızı kristaliniteyi etkilemektedir. Pratik olarak dikkatlice sertleştirilen numunelerin çok hızlı soğutularak yapılan ince filmlerinde %30, enjeksiyon kalıplamasında %60, ekstrüzyon yönteminde %70 olacak şekilde kristalinite değişebilir.

Kristalin bölgeler, amorf bölgelerden daha yoğunluklu sıkıştırıldıklarından çok hızlı soğutulmuş filmlerde yoğunluk 895 kg/m³ iken normal polipropilen ürünlerinde 900-910 arasında ve yüksek sertliklerdeki filmlerde 920 kg/m³'e kadar çıkabilirler.

En hafif ticari termoplastik reçinelerden biri olarak tanımlanan polipropilenin ortalama yoğunluğu 905 kg/m^3 civarındadır [18,19].

Polipropilenin mekanik özellikleri moleküler ağırlık ile değişebilir. Moleküler ağırlık dağılımı özelliğine sahip olmasına yol açan polipropilen, geniş oranda zincir aralıklarına sahip moleküller içerir. Polipropilenin moleküler ağırlık ve moleküler ağırlık dağılımı katalist tipi ve içerik, sürekli polimerizasyon prosesi, sıcaklık, basınç ve monomer konsantrasyonu gibi proses parametreleri ile kontrol edilebilir [15,18, 20].

Polipropilen, kristalin erime noktasına sahiptir. Bu nedenle yükselen sıcaklıklarda, çok iyi olan mekanik özelliklerini kaybetmemektedir. Saf izotaktik polipropilenin erime noktası 176°C 'dir. Ticari tiplerde ise küçük miktarda izotaktik olmayan polipropilen katkısından veya etilenle kopolimerize edilmesinden dolayı erime noktası aralığı $165\text{-}176^{\circ}\text{C}$ arasında değişmektedir. Saf polipropilen için Vicat yumuşama sıcaklığı $145\text{-}151^{\circ}\text{C}$ arasında yer almaktadır. Amorf, ataktik ve izotaktik polypropilenin camsı geçiş sıcaklığı $-6^{\circ}\text{C}/\text{-}18^{\circ}\text{C}$ arasında görülmektedir [9,19,21].

Polipropilen homopolimerinin düşük sıcaklıklarda mekanik özellikleri ve özellikle de darbe mukavemeti düşüktür yada istenilen özellikleri karşılayamaz. Bu nedenle, genel olarak etilen-propilen kopolimer katılması ile performans ve fiyat özelliklerini geliştirmenin yanı sıra düşük sıcaklıklardaki özellikleri de yükseltilebilmektedir. Bu işlem kopolimerizasyon yada elastomerin polimerik yapıya karıştırılması ile yapılabilir [4,22].

Yüksek kristalin doğasından dolayı iyi gerilme kuvveti, katılık ve yüzey sertliği oluşmaktadır. Artan katılık ve ağırlık oranının yüksek sıcaklıklara olan dirençle birleşmesi, çoğu uygulamalar için bir avantaj oluşturmaktadır. Kırılganlığını önlemek için etilen ile kopolimerize edilmiş rasgele veya blok kopolimer kullanılabilir [18, 19].

Polipropilenin kristalin bir polimer olması nedeniyle, morfoloji ve kristalin yapısının özelliği, onun fiziksel özellikleri üzerinde özellikle eğilme modülü, yüzey sertliği ve şeffaflığında önemli ölçüde etkiler oluşturmaktadır. Polimer katılaştıkça kristalin olmayan yapıdan kristaller oluşurken, hız ve yapı, malzemenin fiziksel ve üretim şartlarını etkiler [18].

Polar olmayan yapısından dolayı polipropilen çoğu çözücüye ve kimyasallara karşı yüksek dirence sahiptir. Ayrıca, tipik hidrokarbon polimerleri için iyi nem direncine sahiptir. Tuzların, asit ve alkalilerin sulu çözeltileri polipropileni etkilememektedir. Yükselen sıcaklıklarda yağ ve hidrokarbonların içine daldırıldıktan sonra şişmesi çok az gözlenmektedir. Buna rağmen, polipropilen kendine özgü olarak ısıya, ışığa ve güçlü okside edici asitlere ve klorlu çözücülere karşı daha az dayanıklıdır. Bundan dolayı, polipropilen üretim ve çevresel koşullar için antioksidantlar ve ultraviole ışık emicileri ile dengelenmelidir.

Küçük miktarlarda (% 0.1'in altında) kristalin organik asit veya metal tuz eklenmesi kristalizasyon oranı ve kristallenme sıcaklığında yükselmeye, daha iyi proses özellikleri ve kısa kalıp çevrimleri ile mekanik ve optik özelliklerin düzelmesine neden olur [18].

Kalsiyum karbonat, talk, mika gibi dolgu maddeleri veya cam elyaf gibi güçlendiricilerin polipropilene eklenmesi bazı belirgin performans özelliklerini iyileştirmektedir. Talk, katılığı düzeltmesi, ısı direnci artırması ve daha iyi boyutsal kararlılık sağlamasının yanı sıra iyi bir fiyat düşürücü olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında, darbe kuvvetinde büyük azalmalar oluşmaktadır. Gerilme kuvveti ise genellikle etkilenmez.

Mika'da talk gibi plaka şeklindedir ve eğme modülünü, ısı altında eğilme sıcaklığını ve gerilme kuvvetini düzeltebilmektedir. Polipropilendeki zayıf çentikli darbe kuvveti ve kahverengi rengi onun dezavantajlarıdır.

Küresel şekle sahip olan kalsiyum karbonat, eğme modülünü yükseltir. Ayrıca, darbe kuvvetini de etkilemektedir. Alkalın yüzeyinden dolayı organik asitlere hücum etme hassasiyeti, gerilme kuvveti ve uzamadaki azalma kalsiyum karbonatın dezavantajıdır.

Cam elyaflar mekanik özellikleri arttırırlar. Polipropilen ve elyaf yüzeyi arasında kimyasal bağlanma nedeniyle birleştirme ajanları düzenleyici olarak kullanılabilirler [9,18,21].

Polipropilen'in bazı avantajları aşağıda verilmektedir.

- düşük yoğunluk
- mükemmel kimyasal dayanım
- yüksek erime noktası
- iyi bir rijitlik/tokluk dengesi
- bir çok üretim metoduna uygun
- bir çok özel çeşit oluşturabilme imkanı
- mükemmel dielektrik özellikleri
- düşük fiyat

Polipropilen'in bazı dezavantajları da aşağıda yer almaktadır.

- yanmaya eğilim
- düşük sıcaklık kırılganlığı
- orta düzeyde rijitlik
- baskı, boyama ve yapıştırma zorluğu
- düşük ultraviyole dayanımı
- düşük ekstrüder çıktısı (özellikle yumuşak/amorf malzemelere göre)
- kötü optik özellikler
- düşük eriyik dayanımı

Yukarıdaki dezavantaj olarak sayılan özelliklerin tamamına yakını uygun üretim metodu ve katkılar yardımı ile sorun olmaktan çıkabilirler [18].

Yüksek sıcaklıklarda bir çok kimyasaldan etkilenmemesi, diğer polimerlere nazaran daha hafif ve birim maliyetinin düşük olması, ayrıca her türlü şekillendirme yöntemi ile kolay işlenebilmesi nedeniyle polipropilenin kullanım alanları giderek artmaktadır. Polipropilen ile sterilize edilebilen sağlık gereçleri, boru, profil, ince levha, şişe, sınavi şerit, ambalaj, halat, çuval, televizyon kasası, çeşitli ev ve mutfak eşyaları üretilebilmektedir.

Polipropilenin şekillendirilmesinde en çok tercih edilen yöntem enjeksiyon ile kalıplamadır. Bu yöntemle özellikle elektrikli süpürge aksamı, yıkama makinalarının ana aksamı, mini çamaşır makinalarının kasası, çamaşır makinalarının kazanları, akü kutuları ve oyuncaklar üretilebilmektedir. Bunların yanı sıra otomotiv piyasasında otomobillerin iç aksamalarının kaplanmasında kullanılmaktadır. Polipropilenin genel özellikleri Tablo II.1’de verilmektedir.

Tablo II.1: Polipropilenin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri [4]

Yoğunluk (gr/cm ³)	0,9 – 0,91
Sertlik (Rockwell)	100
Lineer Isıl Genleşme (mm/mm/°C.10 ⁴)	8 – 15
Isıl İletkenlik (W/m.°K)	0,16 – 0,24
Su Absorbsiyonu (%)	0,02
Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)	-20
Erime Sıcaklığı (°C)	165
Yanma Hızı	Yavaş
Güneş Işığının Etkisi	Etkilenir
Kuvvetli Asit – Baz Etkisi	Dayanıklı
Organik Çözücü Etkisi	<80°C
Saydamlık	Opak

II.3. DOLGU MADDELERİ

Dolgu maddeleri plastik, boya ve kağıt gibi malzemelere hacimlerini, ağırlıklarını, fiyatlarını ve teknik performanslarını düzeltmek için yüksek oranlarda eklenebilen katı katkılardır. Plastikler için dolgu maddeleri aktif ve aktif olmayan olmak üzere ikiye ayrılırlar. Aktif dolgu maddeleri yoğunlukla fonksiyonel dolgu maddeleri olarak kullanılırlar. Aktif olmayan dolgu maddeleri ise genellikle fiyatı azaltmak için kullanılır [23].

Aktif dolgu maddeleri kullanılarak işlenen plastik dolgusuz polimerlerden daha pahalı olabilir. Bunun sebepleri arasında karışım metodunun pahalılığı, yüksek stabilizatör fiyatları, özel katkılara olan ihtiyaç, işçilik ve hizmet fiyatlarının yüksekliği görülebilir. Ayrıca, çoğu dolgu maddesinin özgül ağırlığının polimerden yüksek olması nedeniyle oluşan üründe yoğunluk olarak artış meydana gelir. Bundan dolayı, dolgu maddesi kullanılan ürünlerde birim hacim başına düşen fiyat yüksektir [23].

Dolgu maddeleri polimerlerin fiziksel, kimyasal, elektriksel ve maliyet özelliklerini farklı şekillerde etkilerler. Polimerlerin bazı özelliklerini olumlu etkilerlerken bazılarının da ise istenmeyen sonuçlara yol açarlar. Bu nedenle ideal bir polimer dolgu maddesi bulunmamaktadır. Malzeme seçimi yapılırken dolguların hangi özellikleri nasıl etkiledikleri araştırılmalı ve son üründe istenen özelliklere göre bir optimizasyon yapılmalıdır. Ancak yine de kullanılabilir bir dolgu maddesinin belirli özelliklere sahip olması beklenir. Bu özellikler arasında [24];

- Düşük maliyet
- Elde edilebilirlik
- Düşük yağ absorpsiyonu
- Islatılabilirlik ve bağ yapma yeteneği
- Yüksek kimyasal dayanım
- Yüksek mukavemet bulunmaktadır.

Bu özelliklerin yanı sıra son ürünün gereksinimlerine bağlı olarak dolgu maddesinin renk, şekil, yoğunluk, tane boyutu ve dağılımı, termal ve elektriksel özellikleri de önem kazanmaktadır.

II.2.1. Dolgu Maddelerinin Özellikleri

II.2.1.1. Mekanik Özellikler

Çoğu dolgu maddesi modülü ve çekme kuvvetini artırır, kırılma anındaki uzamayı azaltır. Bu kuralın dışında kalan bazı özel durumlar olabilir. Bunların arasında çok düşük oranda dolgu maddesi yüklenmesi, kötü yayılma, polimer matrisi ile zayıf bağlanma ve polimer matriste faz değişikliği olarak tanımlanabilir. Gerilme özellikleri düşünüldüğünde birleşme çizgisi içeren malzemeler ihmal edilmemelidir. Dolgu maddesinin tipine göre bu çizgileri içeren malzemeler içermeyenlere göre daha düşük gerilme değerleri gösterirler. Genel bir kural olarak lifli dolgu maddeleri %50, pullular %30 ve küresel olanlar %15 gerilme kuvveti azalmasına neden olurlar [25].

Katılaşmanın artması genel olarak tokluğun azalmasına neden olur. Tokluk çeşitli darbe testleri ve kırılma enerjisi ölçümleri ile değerlendirilir. Darbe kuvveti çeşitli faktörlere bağlıdır. Bu faktörler arasında dolgu maddesinin şekli ve büyüklüğü, polimer tipi, sıcaklık, dolgu maddesi yüklenmesi, en/boy oranı, yüzey enerjisi, katkılar, pigmentler yer alırlar. Darbe özellikleri, darbe kuvvetini arttırıcı maddeler veya kauçuk ile güçlendirilmiş polimer matris ilavesiyle düzeltilebilir [23,25].

II.2.1.2. Isıl Özellikler

Plastikler düşük ısı iletkenliğine sahiptirler. Aynı zamanda yüksek özgül ısıya sahiplerdir. Çoğu dolgu maddesi polimerden on kat daha fazla ısı iletkenliğine sahiptir. Diğer yandan ise polimerin özgül ısısının yarısı kadar özgül ısıya sahiptirler. Bu nedenle, ağırlık olarak %40 metal içermeyen dolgu maddesi eklenmesi ısı iletkenliğinin üç kat artmasına neden olmaktadır. Ayrıca özgül ısısının %30 azalmasına neden olur. Bu durum üretim esnasında ürün ve devir zamanında avantajlara yol açar [23, 25].

Dolgu maddesi katılmış sistemlerde ısı altında eğilme sıcaklığı , gerilme kuvveti ve modül değerleri gibi aynı eğilimi göstermektedir. Yüksek dolgu oranı çarpıcı bir şekilde bu sıcaklık değerini iyileştirebilir.

II.2.1.3. Optik Özellikler

Çoğu dolgu maddesinin beyaz toz gibi görünmesine rağmen, kırılma indislerinin çoğu polimere çok yakın olmasından dolayı, renk maddesi etkileri düşük olmaktadır. Sonuç olarak, dolgulu polimerlerin çoğu sarı ve gri renklerdedir. Bundan dolayı ışık geçirgenlikleri de değişir. Örnek olarak, CaCO_3 ve BaSO_4 gibi bazı beyaz dolgu maddelerinin, renklendirme özelliğini etkilediği çok fazla bilinmektedir.

Bazı dolgu maddelerinin kristal yapısı ve yüzey işlemlerinin değişmesi ile pigment karakteristiği sağlanması değiştirilebilir. Bu işlem kalsinasyon (yüksek sıcaklıkta ısıtma sonucunda metallerin oksitlerine çevrilmesi) veya dolgu maddesinin bir pigmentleşmiş polimer tabakası ile kaplanması şeklinde yapılabilir.

Dolgu maddelerinin pigment özelliği gösterme etkisi, dolgu maddesi yükleme oranına bağlı olarak değişir. Düşük seviyede ($< \%5$) saf ve ince talk dolgulu polipropilen hemen hemen şeffaf görünür. Polistiren ve polimetilmetakrelet gibi şeffaf polimerler içindeki dolgu maddeleri, ışıktandırma uygulamaları için tabakalara belirli bir pus veya süte benzer bir görünüm verebilirler [23,25].

II.2.1.4. Yoğunluk

Dolgu maddesinin gerçek yoğunluğu kimyasal içeriğine ve morfolojisine bağlıdır. İçi boş cam küreler gibi düşük ağırlıklı dolgu maddeleri bileşiğin yoğunluğunu düşürürler. Ağır dolgu maddeleri ise ses azaltıcı uygulamalar için kullanılabilirler. Ticari önemi olan dolgu maddelerinin çoğunun yoğunluğu $1.5\text{-}4.5 \text{ g/cm}^3$ arasındadır. Dolgu maddelerinin toz şeklinde kullanılmalarından dolayı, hacim veya dağınık yoğunluk işleme tarzını ve proses sırasındaki beslemeyi önemli derecede etkilemektedir. İnce dolgu maddeleri 0.2 g/cm^3 altında bir hacimsel yoğunluğa sahiptirler. Bu nedenle kullanımları sıradan proses gereçleri ile sınırlıdır. Bu problemler çatlak beslenmesi, gaz çıkışının düzeltilmesi ve yüzey işlemesi ile kısmen çözülebilir [23,25].

II.2.1.5. Dayanıklılık

Dolgu maddeleri varlığında uzun süreli ısı ve UV dayanımında değişimler olabilir. Dolgu maddesi yüklemesine, özgül yüzeye, safsızlıklara ve yüzey aktivitesine bağlı olarak çarpıcı şekilde düşüşler meydana gelebilir. Yüksek özgül yüzeye sahip olan dolgu maddeleri, karışımlarının sıcaklığı ve UV radyasyona maruz kaldığı zaman uzun süreli dengesinde meydana gelen azalmalara neden olan dengeleyicileri emmeye eğilimlidirler. Bu etki işleminden geçirilmiş dolgu maddeleri kullanımıyla veya uygun dengeleyici sistemler ile kısmen dengelenebilir. Oto-oksidasyon prosesi ile katalizlenen ağır metal iyonları (bakır, kobalt, manganez veya demir) oda sıcaklığında çok hızlı bir şekilde polimerde bozulmaya yol açıyorlar. Stabilitayı düzeltebilmek için, metal hareket engelleyiciler (hidrazin, fosfor-asit karışımları) geliştirilebilir [23,25].

II.4. DOLGU MADDESİ OLARAK TALK

Talk bir hidratlı magnezyum silikattır ve üç tabakalı bir yapıya sahiptir. Saf talkın yapısı iki silika (SiO_2) tabakası arasında kalan bir brusit ($\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) tabakasından oluşmaktadır. Bu üç tabaka üst üste konumdadır. Birbirine yapışık talk tabakaları zayıf Van der Waals tipi kuvvetlerle bir arada tutulmaktadır. Minerale kayma gerilmesi etkiğinde, bu tabakalar birbirleri üzerin de kolayca kayabilmektedir [26]. Talkın sahip olduğu kimyasal içerik Tablo II.2’de verilmektedir.

Tablo II.2 Talkın genel olarak kimyasal içeriği [26]

Kimyasal içerik	%
MgO	31,7
SiO_2	63,5
H_2O	4,8

Talkın kompozisyonu çıkarıldığı maden yatağına göre değişmektedir. Saf talkın kimyasal formülü ise $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ veya $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{H}_2\text{O}_{12}$ olarak ifade edilebilir.

Saf talk bilinen en yumuşak mineraldir. 1 ile 10 arasında değişen standart Mohs sertlik skalasında talkın sertliği 1'dir. Bu skalada tebeşir ve kalsiyum karbonat'ın sertliği 3, elmasınki de 10'dur. Ticari talk ürünleri tebeşir ve tremolit gibi safsızlıklar içermeleri nedeniyle saf talka göre daha serttir [26].

Doğal talkın rengi değişkendir. Beyaz, gri, sarı, mat mavi, mat yeşil olabilmektedir. Talk karakteristik gümüşü veya inci benzeri parlaklığa sahiptir. Bununla beraber, öğütmeden sonra tüm talklar parlaklığına bağlı olarak gri ile beyaz arası renk alabilirler.

Talk'ın elde edilebildiği cevherin bir çok çeşidi vardır. Plastikle uğraşanlar özellikle ince levhalardan oluşan ve tercihen beyaz renkte olan kaliteli cevher tipini kullanmayı tercih ederler. Talk polimerin fiziksel özelliklerine minimum zarar verecek hacimce veya ağırlıkça karışıma katılır ve karışımın toplam maliyetini düşürür. Buna karşın, levhasal özelliği veya yüksek en/boy oranı nedeniyle bir takviye dolgusu olarak da karışımın performansını artırıcı yönde katkıda bulunur.

Safsızlıklar talkın dolgu görevini kötüleştirir. Bu yüzden kimi zaman talkın öğütülmesinden önce iyileştirilmesi çalışılır. Safsızlıklar ve talkı birbirinden ayırmak için, yüzey gerilimini düşüren çeşitli maddeler kullanılarak yüzey özellikleri düzenlenir.

Buna göre akış şeması şöyle verilebilir; madenin çıkarılması, kırılması, ıslak ayırma, yüzdürerek özelliklerini iyileştirme, taş değirmeninde ıslak ve kuru öğütme, boyutların daha da küçültülmesi.

Dolgu uygulamalarında kullanılan ticari talk türlerinin çoğu son derece ince öğütülmüştür. Genellikle talk üreticileri, özel ihtiyaçlar için ürünlerinin parçacık büyüklüğü dağılımını değiştirebilmektedirler. Bu değişim, öğütme operasyon koşullarını ve

sınıflandırma aşamalarını değiştirerek gerçekleştirilmektedir. Talkın kristal formu levhamsı (lamelli), folyo (yapraksı), lifli (iğnemsı) veya iri parçacık şeklinde olabilir.

Talk çıkarıldığı maden kaynağına bağlı olarak, değişik yüzey karakteristikleri göstermektedir. Örnek olarak Montana talkları hidrofobik, California talkları ise hidrofilik özelliktedir. Ürünün saflığına bağlı olarak, yüzey alanı ve yağ emme özelliği büyük oranda değişir. Yüzey pürüzlülüğü, parçacık şekli ve gözenek hacmi bu özellikleri etkileyen diğer faktörlerdir. Genel olarak, talk levhasal yapıda olduğundan kütlesine oranla büyük bir yüzey alanına sahiptir [26,27].

Talk elektriği iletmez. Bu nedenle, yüksek frekans elektrik yalıtkanlarının üretiminde kullanılır. Talk yaklaşık 900⁰ C sıcaklığa kadar ısıl dayanıklılığını sürdürmektedir. Düşük ısı iletim katsayısına ve ısıl şoklara karşı yüksek dayanıma sahiptir. Talk ısıtıldıkça, optik veya kristalin özelliklerinde herhangi bir değişiklik olamadan bünyesindeki suyu kaybeder. Talkın mol başına bir molekülündeki su 380 ile 500°C sıcaklık aralığında uçar. Sıcaklık 800°C'yi aştığı zaman bileşiminde kristal halde bulunan suyu kaybeder.

Talkın özgül ağırlığı 2.7– 2.8 g/cm³'dür. Talkın %5 katı süspansiyonunun ortam pH değeri 9 ile 9.5 arasındadır. Talk birçok kimyasal ajandan etkilenmez. Asitlerle temas ettiği taktirde bozunmadan kalabilmektedir.

Levhasal talk dolgulu polimerler, parçacık dolgulu (kalsiyum karbonat) polimerlere göre, hem ortam hem de yüksek sıcaklıklarda daima daha yüksek rijitlik ve sürenme dayanımına sahiptirler. Bununla beraber, bu üstün özellikleri maksimum yapabilmek için, polimerlere yüksek oranda talk dolgusu katabilmek amacıyla uygun eriyik karıştırma teknikleri kullanmak gerekmektedir. Eriyik polimer tarafından talk parçacıklarının tamamen ıslatılması ve homojen bir kompozit oluşturmak için yüksek oranda karışmayı sağlayabilmek amacıyla, kaliteli talk parçacıklarının uygun karışımı tüm özel karıştırma hareketlerini (sıvama, kıvrırma, germe, süpürme, sıkıştırma ve makaslama) içermelidir [26].

Rijitliği ve yüksek sıcaklıktaki sürünme dayanımı nedeniyle, talk dolgulu polipropilenin en önemli kullanım alanları otomotiv ve beyaz eşya uygulamalarıdır. Talkın diğer avantajları ise bitmiş parçada iyi yüzey kalitesi, düşük kalıp çekmesi ve talkın akış kabiliyetini artırıcı etkisi nedeniyle prosesi kolaylaştırmasıdır. Otomotiv endüstrisinde talk dolgulu polipropilenin tipik uygulamaları fan gövdesi, ısıtıcı gövdesi ve kanalları, ak ısı kalkanı ve yakıt pompası parçalarıdır. Beyaz eşya sektöründe ise tipik uygulamalara örnek olarak buzdolabı i parçaları, ısıtıcı ve vakum pompaları gövdeleri, çamaşır makinası karıştırıcısı ve kazanı verilebilir [26].

Tablo II.3. Talk dolgulu polimerlerin genel özelliklerindeki değişim [28]

zellikler	Etkiler
Elektriksel zellikler	Artar
Isıl iletkenlik	Artar
Boyutsal kararlılık	Artar
Isıl denge	Azalış
Darbe kuvveti	Azalış
Sıcaklığa bağlı olarak değişim	Artar
Nemli koşullardaki değişim	Etkisiz
Doğrusal genişleme katsayısı	Azalış
Kimyasal zellikler	Etkisiz
Gerilme kuvveti	Artar
Gerilme modülü	Artar
Eğme kuvveti	Artar
Eğme modülü	Artar

II.5. DOLGU MADDESİ OLARAK CaCO_3

Kalsiyum karbonat (CaCO_3) çeşitli şekillerde kristal halde bulunan camsı parlaklıkta, renksiz saydam yapıdadır. Kolay öğütülür ve öğütme sonrası rengi beyazdır. Kalsiyum karbonat'ın sertliği Mohs skalaya göre 3, yoğunluğu ise $2.6\text{-}2.7 \text{ g/cm}^3$ civarındadır. Yeryüzünde en bol bulunan minerallerden biridir. Dünya üzerinde çok değişik formlarda bulunur. Son derece kararlı bir mineraldir. Dağ sıralarından deniz kıyılarına oluşturan mercanlara ve yumuşakçaların kabuklarına kadar rastlanabilir [29].

Değişik jeolojik geçmişleri olan kalsiyum karbonat yatakları; kireçtaşı (limestone), mermer (marble), CaCO_3 (calcite), tebeşir (chalk), aragonit ve dolomit gibi bir çok farklı formda bulunur. Bunların arasında suni tortusuz çeşitlerin yanı sıra CaCO_3 ve tebeşir ticari olarak en çok kullanılan formlardır.

Tablo II.4. Saflaştırılmış kalsiyum karbonat'ın kimyasal kompozisyonu [29]

Bileşik	%	Bileşik	%
CaCO_3	98,2	H_2O	< 10
MgCO_3	1,2	MnO_2	0,0035
SiO_2	0,25	Ağır metaller (kurşun)	< 20 ppm
Al_2O_3	0,12		
Fe_2O_3	0,06		

Çeşitli yöntemler kullanılarak, farklı kalsiyum karbonat üretimi yapmak mümkündür. Bu yöntemler ile aşağıdaki kalsiyum karbonat tipleri elde edilebilir [29].

- Saflaştırılmış ince öğütülmüş kalsiyum karbonat
- Kuru işlenmiş kaba kalsiyum karbonat
- Sodyum Karbonat (Na_2CO_3) prosesi ile çöktürülmüş kalsiyum karbonat
- Sodyum Hidroksit (NaOH) prosesi ile çöktürülmüş kalsiyum karbonat
- Yeniden Karbürasyon ile çöktürülmüş kalsiyum karbonat
- Yüzeyi kaplı kalsiyum karbonat
- Sıvılarda çözünen kalsiyum karbonat

Plastiklerde en yaygın olarak saflaştırılmış ince öğütülmüş kalsiyum karbonat tipi kullanılmaktadır. Çünkü bu tip, plastiklerin bozulmasını azaltmak için kimyasal veya fiziksel yollarla demir ve silikanın kalıntılarından arındırılmasının yanı sıra, yüksek dolgulu plastik karışımlarda iyi fiziksel özellikler sağlaması amacıyla yeterince ince öğütülmüştür.

Kaplı kalsiyum karbonat hem doğal hem de çöktürülmüş birkaç çeşit incelikteki üründe mevcuttur ve hemen hemen ticari olarak bulunabilen tüm ürünler stearik asit ve kalsiyum stearat ile kaplanır. Kaplama bir çok reçinede dolgu dağılımının iyileşmesine, reolojik ve fiziksel özelliklerin düzelmesine yol açar [30].

CaCO_3 dünyada ve ülkemizde beyaz rengi ve kolay öğütülebilen (mikronize boyutta) bir madde olduğu için dolgu amaçlı kullanılmaktadır. Kağıt, boya, plastik, inşaat, yapıştırıcılar, gıda ve yem sektöründe kullanılabilirler.

Plastik mobilya, boru, otomotiv gibi bir çok plastikten mamul ürün üretiminde gerek doğal öğütülmüş gerekse kaplanmış halde CaCO_3 kullanılmaktadır. Polipropilen, poliamid, termoplastik ve PVC reçineleri çoğunlukla CaCO_3 'ın dolgu olarak kullanıldığı plastiklerdir.

Tablo II.5. Kalsiyum karbonat dolgulu polimerin genel özelliklerinin değişimi [31]

Özellikler	Etkiler
Elektriksel özellikler	Çok az etki
Isıl iletkenlik	Çok az azalır
Boyutsal kararlılık	Artar
Isıl denge	Artar
Darbe kuvveti	Artar
Sıcaklığa bağlı olarak değişim	Çok az etki
Doğrusal genişleme katsayısı	Azalır
Kimyasal özellikler	Asitler ile azalır
Gerilme kuvveti	Azalır
Gerilme modülü	Çok az artar
Eğme kuvveti	Azalır
Eğme modülü	Çok az artar

II.6. DOLGU MADDESİ OLARAK CAM KÜRELER

İçi boş veya dolu olarak bulunabilen cam küreler genel olarak reçine sistemlerinde kullanılır. Bu küresel dolgu maddelerinin yoğunlukları $0.1-2.3 \text{ g/cm}^3$ arasında, parçacık büyüklüğü dağılımı $3-75 \text{ }\mu\text{m}$ arasında değişir. Ayrıca içi boş kürelerin ortalama çapları içi dolu olanlardan daha büyük olur. Reçine ve parçacık bağlarını güçlendirmek için küresel dolgu maddeleri çoğunlukla yüzey işlemeli olarak kullanılırlar. Ayrıca iletken dolgu maddesi olarak kullanılan metal bağlı tiplerde bulunmaktadır. Cam küreler, termoplastik ve termoset karışımlar içinde dolgu maddesi olarak kullanılabilirler [23].

Tablo II.6. Cam kürelerin kimyasal içeriği [27]

Kimyasal içerik	%
SiO_2	72
Al_2O_3	0,6
CaO	10
MgO	2,5
$\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$	14,2

Cam küreler genellikle çekme ve sıkıştırma kuvvetleri ve eğme modülünde bir artmaya yol açar. Küresel şeklinden dolayı diğer inorganik dolgu maddelerine kıyasla bitmiş parçalarda daha az stres kırıkları meydana gelir. Cam küre içeren karışımların kaplanması ekstrüzyon veya enjeksiyon kalıplama ile yapılabilir. İçi boş kürelerin görünen yoğunlukları daha az olmasına rağmen içi dolu cam küreler çoğunlukla mekanik özellikleri iyileştirirler. Onlar çoğunlukla köpüklerde kullanılırlar. İçi dolu cam küreler birim ağırlık olarak içi boş cam kürelerden daha ucuzdurlar, fakat birim hacim olarak daha pahalıdırlar [27].

Düşük parçacık boyut dağılımından dolayı cam küreler de yüksek paketleme oranlarını mümkün kılınabilir. Ayrıca düşük özgül ağırlık nedeniyle, viskozitede kabul edilemeyecek büyük artışlar meydana gelmeden yüksek dolgu maddesi yüklemek mümkün olabilir [23].

Cam küreler tamamen yarı şeffaf özelliğe sahiptirler ve bu özellik eşyaların renklerinin dolgu yapmamış reçinelere benzer olarak kalmasını sağlar. Sonuç olarak cam küreler renkli veya hafif renkli eşyalar için ideal bir dolgu maddesi olabilir. Ayrıca, cam kürelerin termal iletkenliği genellikle reçinelerden fazladır. Bundan dolayı bölgesel olarak meydana gelecek fazla ısınma ve düzensiz ısıl çekme riskini oldukça fazla şekilde azaltırlar [32].

Cam kürelerin kullanımından maksimum yarar sağlamak için dolgu maddesi ile matrisin arasında bir ara yüzey ile çalışmak çok önemlidir. Çevresel etkilerden ve yaşlanmadan dolayı fiziksel özelliklerde meydana gelecek gerilmeyi engellemek için silan veya titan gibi bağlayıcı ajanlar kullanmak çoğunlukla avantajlıdır [33].

Çok küçük cam küreler yıllardır anayol levhaları ve işaretlerinde kullanılırlar. Onların plastikler için dolgu maddesi olarak kullanımı 1960'ların ortalarına doğru başlamış ve kullanımlarında çok hızlı bir artış meydana gelmiştir. İçi dolu cam küre kullanımı ile karışım malzemenin eğme modülü, sıkışma kuvveti, sertlik, aşınma direnci, ısı altında eğilme sıcaklığı, kırılma dayanıklılığında düzelmeler olabilir [33]. Tablo II.7'de cam küre dolgusu ile polimerlerde meydana gelen etkiler verilmektedir.

Tablo II.7. Cam küre dolgulu polimerlerin genel özelliklerindeki değişim [34]

Özellikler	Etkiler
Elektriksel özellikler	Değişen etkiler
Isıl iletkenlik	Azalır
Boyutsal kararlılık	Artar veya etkisiz
Isıl denge	Etkisiz
Darbe kuvveti	Değişen sonuçlar
Sıcaklığa bağlı olarak değişim	Genellikle etkisiz
Nemli koşullardaki değişim	Azalır
Doğrusal genişleme katsayısı	Azalır
Kimyasal özellikler	Genellikle etkisiz
Gerilme kuvveti	Azalır
Gerilme modülü	Artar veya etkisiz
Eğme kuvveti	Azalır
Eğme modülü	Artar veya etkisiz

II.7. KAYNAK BİLGİLERİNİN İRDELENMESİ

Polimerlerin çeşitli uygulamalar için üretimi uzun yıllara dayanmaktadır. 19. yüzyılın ilk yarısında sentetik polimer sentezi için çalışmalar yürütülmüştür. 1970'in ortalarındaki petrol krizi ile birlikte polimerlerin asıl özelliklerini değiştirmeden, üretim fiyatlarını düşürmenin çalışmaları başlatılmış ve mineral dolgu kullanımı denenmiştir. Ucuz mineral dolgu maddelerinin kullanımı gün geçtikçe daha da artmaktadır.

1977 yılında D.L. Faulkner ve I.R. Schmidt beş farklı orana sahip cam küre dolgu polipropilenin reolojik, mekanik ve enjeksiyon kalıplama özelliklerini incelemiştir [35,36]. Polimerin reolojik ve fiziksel özelliklerinin cam küre miktarına bağlı olmasına rağmen, akış davranışının cam küre ilavesi ile değişmediğini belirlemişlerdir. Ayrıca, aynı hacimsel akış oranını sağlamak için cam küre oranının artması ile enjeksiyon basıncı değeri de arttırılmıştır.

C.D. Han ve arkadaşları 1981 yılında cam küre ve CaCO_3 katkılı polipropilenin bağlayıcı ajan etkisindeki mekanik, reolojik ve proses özelliklerini incelemişlerdir [37]. Bağlayıcı olarak silan ve titan bazlı ajanlar kullanmışlardır. Bağlayıcı ajan ilavesi ile mekanik özelliklerde iyileşmeler görülmüş, eriyik vizkositesi ise azalmıştır.

1985 yılında K. Mitsuichi ve grubu üç farklı parçacık büyüklüğündeki CaCO_3 dolgu polipropilenin mekanik özelliklerindeki değişimi incelemişlerdir [38]. Elastik modül ve gerilme dayanımının dolgu maddesi içeriğinin artmasıyla arttığı, dolgu maddesinin parçacık boyutunun artmasıyla ise azaldığı tespit edilmiştir.

R. Mülhaupt ve arkadaşları cam küre ve talk dolgusunun isotaktik ve sindiyotaktik polipropilenin mekanik ve ısı özelliklerine etkilerini incelemişlerdir [39]. Sindiyotaktik polipropilen ile yüksek young modülü ve gerilme dayanımı elde etmişlerdir. Artan dolgu maddesi miktarı ile de polipropilenin kristallenme derecesinin düştüğü tespit edilmiştir.

1998 yılında J. Ling ve R.K.Y. Li yüzeyi silan ile kaplı ve kapsız cam kürenin polipropilenin darbe kırılma enerjilerine etkilerini incelemişlerdir [40]. Kompozitlerin darbe yüzey enerjilerinin artan cam küre oranı ile arttığı, yüzey kaplaması ilavesiyle ise değişmediği görülmüştür.

B. Pukanszky ve arkadaşları üç farklı bağlayıcı ajan ile kaplanmış CaCO_3 dolgu polipropilenin yüzey özelliklerini incelemişlerdir [41]. Aminofonksiyonlu silanların dolgu maddesinin yüzeyine çok güçlü bir şekilde bağlandığı belirlenmiştir.

1999 yılında W. Qiu, K. Mai, H. Zeng yaptıkları araştırmada bağlayıcı ajan varlığında ve yokluğunda talk dolgu polipropilenin mekanik ve kristallenme davranışlarını incelemişlerdir [42]. Bağlayıcı ajan varlığı ile mekanik özelliklerin arttığı görülmüştür. Ayrıca, bağlayıcı ajan ilavesinin kristallenme oranını ve kristallenme sıcaklığını arttırdığı belirlenmiştir.

E. Ferrage ve araştırma grubu talk katkılı polipropilenin kristallenmesindeki değişimleri incelemişlerdir [43]. Talkın polipropilen üzerinde nükleasyon ajanı etkisi yarattığı belirlenmiştir.

Z. A. Mohd Ishak ve arkadaşları 2004 yılında talk, CaCO_3 ve kaolin dolgu polipropilenin mekanik ve yüzeysel özelliklerini incelemişlerdir [44]. Dayanım ve sertlik olarak talkın diğer dolgulardan daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, üç dolgu maddesinin de nükleasyon kabiliyetine sahip olduğu belirlenmiştir. Talk ve CaCO_3 'ün hibrit karışımları ve tek dolgu maddesi katkılı karışımlarını da incelemişlerdir [45]. Hibrit etkisinin olumlu olarak sonuç verdiği belirlenmiştir. Karışımlardan hazırlanan numuneler altı ay açık havada bırakılıp, çevre şartlarının etkileri de incelemişlerdir [46]. Çevre etkisinden dolayı mekanik özelliklerin azaldığı görülmüştür. Hibrit karışımların ise diğerlerine oranla daha iyi sonuçlara sahip olduğu belirlenmiştir.

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

III.1. KULLANILAN MALZEMELER

Bu çalışmada dolgu maddesi olarak talk, kalsiyum karbonat, cam küre ve polimer faz olarak da polipropilen kullanılmıştır.

Omya firmasına ait Omyacarb 3 Extra-Ka ürün koduna ve 5,5 µm ortalama parçacık büyüklüğüne sahip kalsiyum karbonat ve Omyatalc 5-KP ürün koduna ve 6,5 µm ortalama parçacık büyüklüğüne sahip talk kullanılmıştır. Ayrıca, Sovitec Cato-phote firmasına ait Microperl 050-20-215 ürün koduna ve 20 µm ortalama parçacık büyüklüğüne sahip cam küre kullanılmıştır. Kullanılan dolgu maddelerinin kimyasal içerikleri Tablo III.1’de verilmektedir.

Tablo III.1 : Kullanılan dolgu maddelerinin kimyasal yapıları

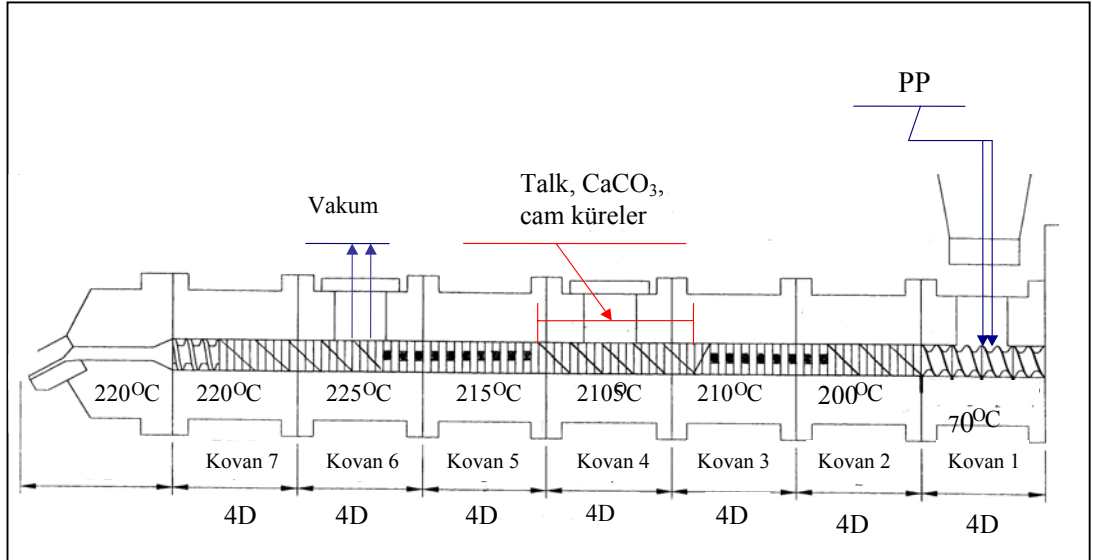
Kalsiyum Karbonat		Talk		Cam Küre	
Kimyasal İçerik	%	Kimyasal İçerik	%	Kimyasal İçerik	%
CaCO ₃	98.5	MgO	29	SiO ₂	70-73
MgCO ₃	1.5	SiO ₂	63	Na ₂ O	13-15
Fe ₂ O ₃	0.05	Fe ₂ O ₃	1	CaO	7-11
		CaO	2	MgO	3-5

Polipropilen olarak ise Borealis firmasına ait HE125MO ürün koduna, 12 g/10 dk. erime akış oranı ve 0.908 g/cm³ yoğunluğa sahip bir izotaktik homopolimer kullanılmıştır.

III.2. EKSRUDER PROSESİ

Prism firmasına ait (Prism TSE24 IIC) 28:1 vida boy/çap oranına sahip çift vidalı bir ekstruder kullanılmıştır. Ekstruder K-Tron firmasına ait iki ağırlık kontrollü besleyici, Edwards firmasına ait gaz emilmesini sağlayan döner vakum pompası, su banyosu ve bir kesici ile takviye edilmiştir. Yedi adet kovan bölümü bulunmaktadır.

Elektriksel dirençler ve su soğutma kanalları istenilen sıcaklıklara ayarlamayı sağlayan ve her kovana bağlanan ısı düzenleyicileri ile kontrol edilmektedir. Eriyik ısı ölçümü için 3., 5. ve 7. kovan bölgesinin iç yüzeyine ısı ölçerler monte edilmiştir. 3 mm çapına sahip üç tane delik içeren kalıp ekstruderin ön tarafına oturtulmuştur. Vidaların hareketlerinden meydana gelen eriyik basıncını ölçmek için basınç sensörü ön kalıba yerleştirilmiştir. Bir numaralı kovan bölgesi ham malzeme girişi için tasarlanmıştır. Kovan bölgesinin üstünde büyük bir dikey giriş bulunmaktadır ve bu girişin üstünde baş aşağı duran bir koni yerleştirilmiştir. Giriş kovanı bölgesi ham malzeme girişi için soğutulur. Gaz çıkışı 6. kovan bölgesinde sağlanmaktadır. Malzemeler, 200 rpm vida dönüş hızı, 200-225⁰C arasında değişen sıcaklıklar ve saatte 10 kg. üretim miktarı olacak şekilde hazırlanmıştır. Şekil III.1’de ekstruderin açık şekli ve Şekil III.2’de genel görünüşü verilmektedir.



Şekil III.1 : Ekstruderin Açık Şekli [9]



Şekil III.2 : Çift Vidalı Ekstruder

III.3. KARIŞTIRMA PROSEDÜRÜ

Polipropilen granüller bir numaralı kovana dikey bir koni ile beslenir. CaCO_3 , talk ve cam küreler ise 4. kovan bölgesine bir yan besleyici ile ilave edilir. İki besleme ünitesi de ağırlıkça kontrollü olarak çalışırlar. Karıştırılan malzeme en uçtaki üç delikli kalıptan çıktıktan sonra katılaşması ve soğuması için su banyosuna girerler. Katılaştıran malzeme, parçalayıcı yardımı ile küçük topaklar halinde parçalanır. Hazırlanacak karışımlar ve isimlendirme Tablo III.2’de yer almaktadır.

Tablo III.2 : Karıştırma planı ve isimlendirme

	PP (%)	CaCO_3 (%)	Cam Küre (%)	Talk (%)	İsimlendirme
Saf PP	100				Saf PP
PP + %10 CaCO_3	90	10			PP + 10K
PP + %20 CaCO_3	80	20			PP + 20K
PP + %30 CaCO_3	70	30			PP + 30K
PP + %40 CaCO_3	60	40			PP + 40K
PP + %10 Talk	90			10	PP + 10T
PP + %20 Talk	80			20	PP + 20T
PP + %30 Talk	70			30	PP + 30T
PP + %40 Talk	60			40	PP + 40T
PP + %10 Cam Küre	90		10		PP + 10C
PP + %20 Cam Küre	80		20		PP + 20C
PP + %30 Cam Küre	70		30		PP + 30C
PP + %40 Cam Küre	60		40		PP + 40C
PP + %10 CaCO_3 + %30 Talk	60	10		30	PP + 10K+30T
PP + %20 CaCO_3 + %20 Talk	60	20		20	PP + 20K+20T
PP + %30 CaCO_3 + %10 Talk	60	30		10	PP + 30K+10T
PP + %10 CaCO_3 + %30 Cam Küre	60	10	30		PP + 10K+30C
PP + %20 CaCO_3 + %20 Cam Küre	60	20	20		PP + 20K+20C
PP + %30 CaCO_3 + %10 Cam Küre	60	30	10		PP + 30K+10C
PP + %10 Cam Küre + %30 Talk	60		10	30	PP + 10C+30T
PP + %20 Cam Küre + %20 Talk	60		20	20	PP + 20C+20T
PP + %30 Cam Küre + %10 Talk	60		30	10	PP + 30C+10T

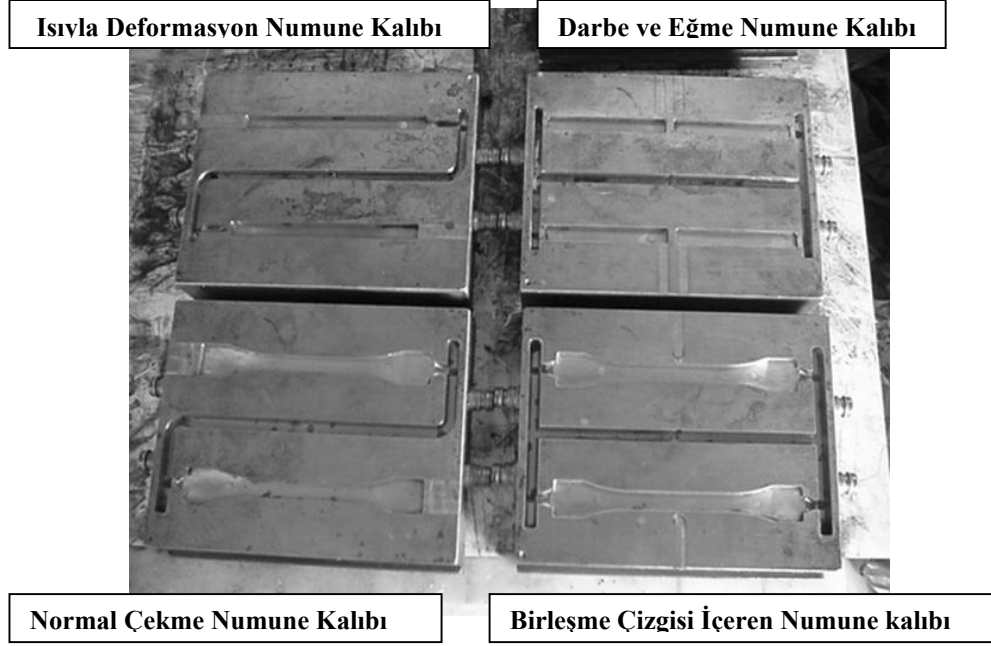
III.4. ENJEKSİYON KALIPLAMA YÖNTEMİ

Termoplastiklerin enjeksiyon kalıplaması, malzemenin sıcaklıkla yumuşaması ve soğutuldukları zaman sertleşme kabiliyetlerini esas almaktadır. Isıtma ve soğuma esnasında kimyasal değişme meydana gelmediği için, bu işlem bir kaç kez tekrar edilebilir. Granül halindeki şekil verilecek malzeme, ısıtılmış silindirin sonunda bulunan bir silo yardımı ile beslenir. Malzeme silindir içerisinde ısıtılır ve yumuşamaya başlar. Vidaların dönme hareketleri ile artırılan elektrik motorunun tork gücü ve kovan ısıtıcılarının enerjisi ile malzeme erir. Eriyen malzeme, silindirin diğer ucundaki soğuk kapalı kalıba bir meme yardımı ile basınç altında doldurulur. Kalıp içerisinde bitmiş ürün sertleşir ve iticiler yardımı ile kalıp açıldıktan sonra, kalıp dışına itilir. 215-230⁰C arasında değişen sıcaklıklar, 110-140 ccm/sn arasında değişen enjeksiyon hızı, 750-1000 Bar arasında değişen enjeksiyon basıncı ve 15m/dk. vida dönüş hızı içeren enjeksiyon parametreleri proses boyunca uygulanmıştır. Arburg firmasına ait All-rounder 320C markasında bir enjeksiyon makinesi kullanılmıştır. Şekil III.3'te enjeksiyon makinesi görülmektedir.



Şekil III.3 : Enjeksiyon Makinesi

Iso standartlarına uygun çekme, eğme, darbe, ısıyla deformasyon sıcaklığı ölçme numuneleri hazırlanması için farklı kalıplar kullanılmıştır. Şekil III.4’te kullanılan kalıplar verilmektedir.



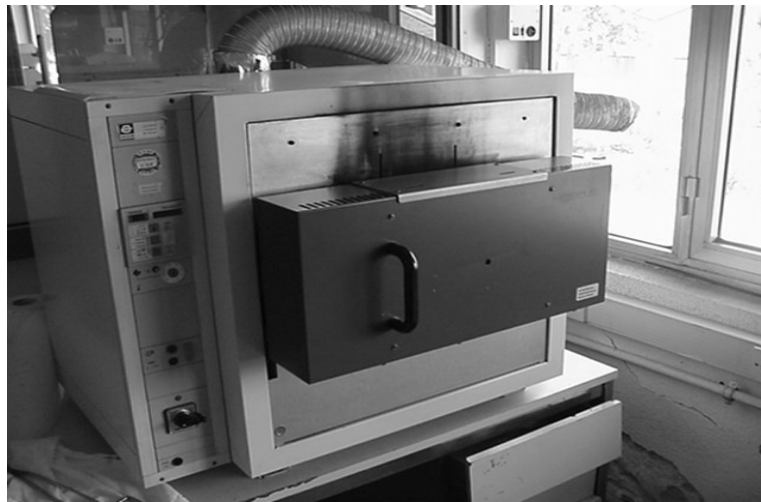
Şekil III.4 : Enjeksiyon Kalıpları

III.5. FİZİKSEL TESTLER

III.5.1. Kül Testi

Dolgu malzemesi katkılı karışımlarda organik polimer matrisin içindeki inorganik dolgu malzeme miktarı kül miktarı tayini metodu ile belirlenmektedir. ISO 3451 Method A standardı kullanılmaktadır [47]. Test malzemeleri ve porselen krozeler hava dolaşımı olan bir fırın içerisinde nem etkisinden kurtulmak için 90⁰'ye kadar ısıtılır. Boş porselen kroze ve test numunesi analitik dengeye sahip bir terazide tartılır. Test numuneleri ile dolu krozeler kül fırını içerisine yerleştirilir. Kül fırını dolgulu malzemelerde talk, CaCO₃ ve cam kürelerin bozulmasını engellemek için ISO standartlarındaki tanıma göre 600 ± 25⁰C'ye ısıtılmalıdır. Kül fırınına ısıtmaya oda sıcaklığından başlanıp, 600 ± 25⁰C'ye ulaştığı zaman iki saat süreyle bu sıcaklıkta bekletilmelidir. İki saat sonra, krozeler kül fırınından çıkartıldıktan sonra desikatörün içerisine yerleştirilip soğuması için bir saat bekletilir ve analitik dengeye sahip terazide tartılır. Testte Heraeus firmasına ait fırın kullanılmıştır Şekil III.5' te testte kullanılan kül fırını görülmektedir. Karışım malzemenin içindeki kül miktarı veya organik dolgu miktarı aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\text{Kül yüzdesi} = \frac{M_2 - M_1}{M_e} \times 100 \quad \begin{array}{l} M_e : \text{Numune ağırlığı} \\ M_1 : \text{Kroze ağırlığı} \\ M_2 : \text{Kroze + Numune ağırlığı (test sonrası)} \end{array} \quad (\text{III.1})$$



Şekil III.5 : Kül Fırını

III.5.2. Erime Akış Oranı

Erime akış oranı testi, Zwick 4106 test cihazı kullanılarak ISO 1133 test standardına göre yapılmaktadır [48]. Bu test polimerik malzemelerin kendine özgü sıcaklık şartları altında belirli yük ve sıcaklık uygulanarak (Polipropilen için 230°C, 2.16 kg) bir silindir içindeki granül malzemenin piston yardımıyla çapı belli bir kalıptan geçirilmesi esasına dayanır. Bu kalıptan on dakika zaman içerisinde geçen malzemenin kütle olarak ifadesi (gram) erime akış indeksi olarak adlandırılır. Önceden ısıtılmış silindire 6 gram test numunesi, silindir ve pistonlar temizlendikten sonra yüklenir. Malzeme bir çubuk yardımı ile pistonun içerisine sıkıştırılır ve test başlatılır. Dört dakika süresince 1 kg yük, test numunesinin üzerine uygulanır. Daha sonra 2.16 kg (polipropilen için) yük uygulanmaya başlanır. Eriyen malzeme, kalıp ucundan çıkmaya başlar. Çıkan parçalar uygun zaman aralıkları ile (örneğin 30 saniye) kesilir. Üç parça kesildikten sonra, bu parçalar 0.001 gram hassasiyetindeki terazide tartılır. Şekil III.6'da test'te kullanılan erime akış oranı cihazı verilmektedir. Erime akış oranı hesaplama şekli aşağıda verilmektedir.

$$MFI = (S \times M) / t \quad (III.2)$$

S : saniye olarak referans zamanı (600 saniye)

M : kesilen parçaların ortalama ağırlıkları (gram)

t : kesme zaman aralığı (saniye)



Şekil III.6 : Erime Akış Oranı Ölçüm Cihazı

III.5.3. Yoğunluk Testi

Numunelerin yoğunluğunu belirlemek için ISO1183 standardı kullanılmıştır [49]. Malzemelerden birer parça kesilmiş ve kesilen parçalar 0.0001 hassasiyetindeki Metler AE 200 terazi ile tartılıp, ölçü sonucu numunenin havadaki ağırlığı olarak kayıt edilmiştir. Daha sonra kesilen parça bir tel ile tutturulup su içinde ağırlığı ölçülmüştür. Numunelerin havadaki ağırlıkları sudaki ağırlıklarından çıkarılarak numunelerin hacmi hesaplanmıştır. Numunenin havadaki ağırlığı hacmine bölünerek yoğunluğu elde edilmiştir.

$$Yoğunluk (g/cm^3) = Q_w \times A / (A - (B - C)) \quad (III.3)$$

A : Numunenin havadaki ağırlığı

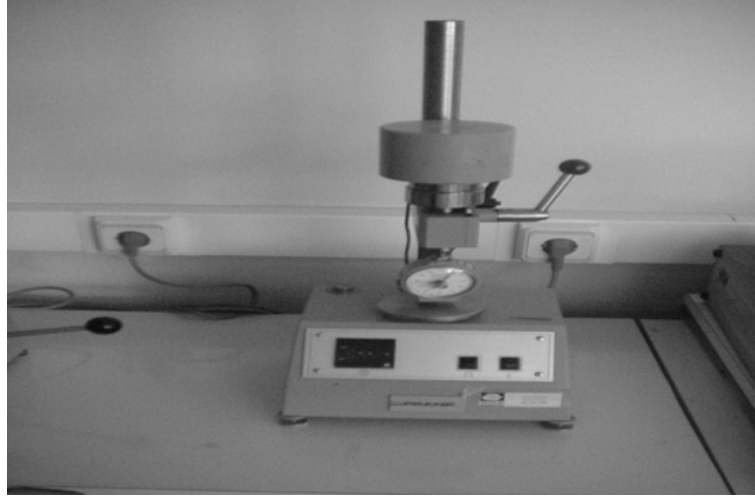
B : Numunenin + telin ağırlığı (suyun içindeki)

C : Telin ağırlığı (suyun içindeki)

Q_w : suyun yoğunluğu ($23 \pm 0,1^0$ C iken 0,9976)

III.5.4. Sertlik Testi

Plastiklerin sertliği durometre yardımı ile shore sertliği olarak ölçülebilmektedir. Ölçüm ISO 868 standardına göre yapılır [50]. Frank firmasına ait D tipi durometre kullanılmıştır. Durometre sivri bir uç ve sivri ucun uzama miktarını D sertlik ölçüsü teriminden ölçen gösterge saatine sahiptir. Sertlik değeri için numuneler sert katı yüzeye yerleştirilirler. Ani şoklar yapmadan yeterli basınç uygulamasıyla durometrenin sivri ucu ile numunenin yüzeyi temas ettirilir. Belirli bir süre bekledikten sonra (örneğin 4 saniye) numunede oluşan girinti ölçü değeriyle okunur. Birbirinden en az 6 mm uzakta olan beş farklı noktadan ölçüm yapılır. Numunenin sertlik değeri bu ölçümlerin ortalaması olarak bulunur. Şekil III.7’de sertlik ölçüm cihazı görülmektedir.



Şekil III.7 : Sertlik Ölçüm Cihazı

III.6. MORFOLOJİ İNCELEMESİ

Karışımların morfolojilerini elektron mikroskobu (Jeol JSM 6400) kullanılarak incelenmiştir. Enjeksiyon kalıplama yöntemiyle hazırlanmış darbe çubuğu sıvı nitrojenin içine daldırılıp bir müddet bekletildikten sonra darbe cihazında ani darbe hareketi ile kırılmıştır. Kırılan yüzey altın kaplanıp, taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

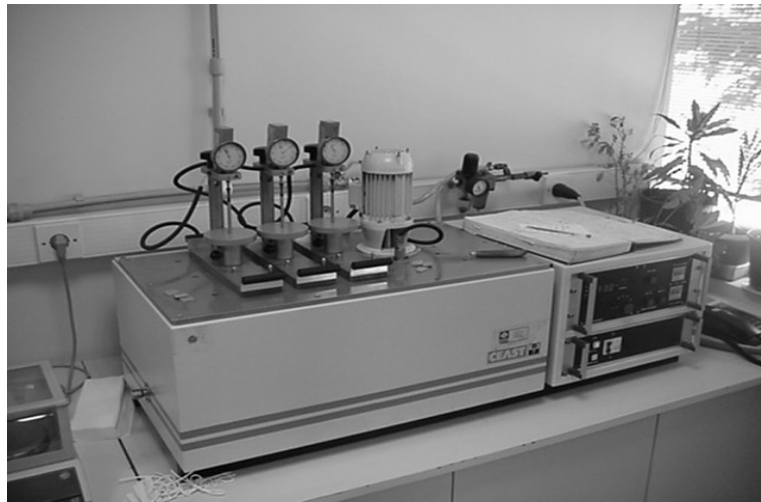
III.7. ISIL TESTLER

III.7.1. Vicat Yumuşama Sıcaklığı

Testler CEAST HDT/Vicat 6510 test cihazında, ISO 306 test standardına göre gerçekleştirilmiştir [51]. Vicat yumuşama sıcaklığı testi, sivri uçlu çubuğun plastiğe 1 mm batması için gereken sıcaklığın tespiti olarak ifade edilebilir. Plastik parça silikon yağı banyosuna daldırılır. Üzerine Vicat A için 879.4 gram, Vicat B için 5000 gram ağırlık konulur. 50⁰C/saat değerinde sıcaklık artışı ile ucun plastiğe 1 mm battığı sıcaklık tespit edilir. Testin başlangıç sıcaklığı 23⁰C'dir.

III.7.2. Isıyla Deformasyon Sıcaklığı

Vicat yumuşama testi ile aynı düzenekte yapılır. Alttan iki noktadan mesnetlerin ve bu mesnetlerin orta noktasından numunenin üstüne hareketli bir üçüncü mesnet yardımı ile yük uygulanır. Testte amaç üç noktadan eğme prensibine uygun şekilde parçanın hangi sıcaklıkta 0.25 mm eğildiğini bulmaktır. A ve B olmak üzere iki metotla test gerçekleştirilir. Metot A'da ağırlık 674 gram, metot B'de 72 gram'dır. Ortama 120⁰C/saat sıcaklık artışı ve ISO 75 test standardına göre test gerçekleştirilir [52]. Başlangıç sıcaklığı 23⁰C 'dir. Test düzeneği Şekil III.8'de verilmektedir.



Şekil III.8 : Isıyla Deformasyon/Vicat Yumuşama Sıcaklığı Test Cihazı

III.7.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

Test numunesi ve referans numunesinin aynı kaynak tarafından ısıtılması sonucunda oluşan ısı akışı farkının, bilgisayar tarafından ölçülmesi ile DSC grafiği oluşturulmasına dayanan bir tekniktir. Bu çalışmada Rhometric Scientifist firmasına ait cihaz kullanılmıştır. Hazırlanan karışımlardan 2-5 mg arasında numuneler alınıp, 40⁰ C'den 250⁰C'ye kadar 10⁰C/dk hızı ile ısıtılıp, bu sıcaklıktan 40⁰C'ye kadar aynı hız ile tekrar soğutulmuştur. Deney sırasında ortamda 30 mg/dk hız ile azot gazı beslenmiştir. ISO 3146 Method C standardına uygun olarak test gerçekleştirilmiştir [53]. Şekil III.9'da DSC test cihazı görülmektedir.



Şekil III.9 : DSC Test Cihazı

III.8. MEKANİK TESTLER

III.8.1. Çekme Özelliklerinin Belirlenmesi

Malzemelerin çekme özellikleri INSTRON 4505 çekme test makinesi kullanılarak, 5 KN yük ünitesi ve ekstansometre yardımı ile belirlenmiştir. Çekme testleri oda sıcaklığında (23⁰C) yapılmıştır. Enjeksiyon yöntemiyle üretilmiş çekme numuneleri, ISO/R 527 deney standardı kullanılarak taet edilmiştir [54]. Birleşme çizgisi içeren ve içermeyen test numuneleri kullanılmıştır. Test edilecek numunenin kalınlığı ve genişliği mikrometre kullanılarak ölçülür. Test numunesi çekme makinesinin çeneleri arasına yerleştirilir. 50 mm/dk çekme hızı ile test gerçekleştirilir. Şekil III.10'da çekme cihazı görülmektedir.



Şekil III.10 : Çekme Cihazı

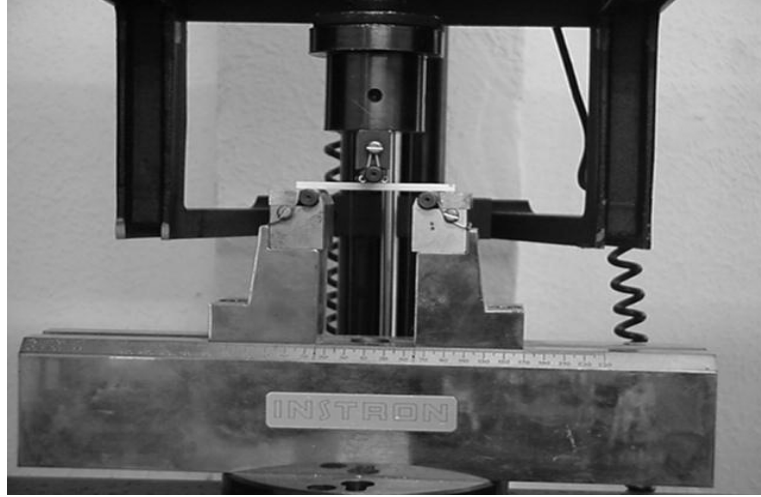
III.8.2. Birleşme Çizgisi Faktörünün Belirlenmesi

Çift yol ile beslenen kalıp gözüne sahip numunelerde görülen birleşme çizgisi, kalıpta iki akıcı cephenin buluşması sonucunda oluşmaktadır. Kalıplanmış malzemenin mekanik özelliklerine birleşme çizgisinin etkisinin karşılaştırılmasını kolaylaştırmak için birleşme çizgisi faktörü (BÇF) tanımlanmıştır.[9,12,55]

$$\text{BÇF} = \frac{\text{Birleşme çizgisine sahip numunenin değeri}}{\text{Birleşme çizgisine sahip olmayan numenin değeri}} \quad (\text{III.4})$$

III.8.3. Eğme Özelliklerinin Belirlenmesi

Malzemelerin eğme özellikleri INSTRON 4505 test makinesi kullanılarak 5 KN yük ünitesi ve üç noktalı eğme aparatı yardımı ile belirlenmektedir. Eğme testleri oda sıcaklığında (23°C) yapılmıştır. Enjeksiyon yöntemiyle hazırlanan test numuneleri, ISO 178 deney standardına göre test edilmiştir [56]. Numunelerin boyu 80 mm, genişliği 10 mm, kalınlığı 4 mm'dir. Üç noktalı eğme aparatının ayak aralığı 60 mm olarak ayarlanmıştır. Numuneler mikrometre kullanılarak ölçülüp, eğme aparatının ayakları arasına yerleştirilmiştir. Üçüncü bir ayak olan test makinesinin hareket eden traversi test numunesine temas ettirilerek test gerçekleştirilir. Test hızı 5 mm/dk alınarak test gerçekleştirilmiştir. Şekil III.11'de eğme cihazı aparatı görülmektedir.



Şekil III.11 : Eğme Cihazı

III.8.4. Darbe Özelliklerinin Belirlenmesi

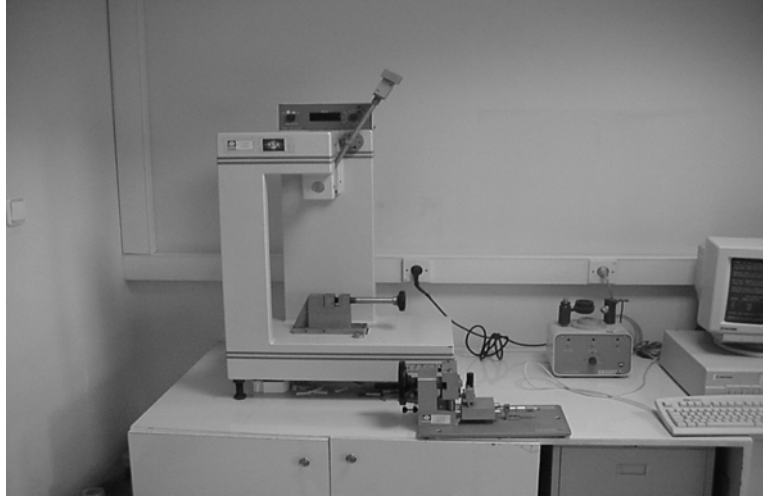
Test basit bir sarkaç prensibine göre çalışır. Sürtünme kayıpları minimum düzeyde olan sarkaç, belirli bir yükseklikten ilk hızsız olarak bırakılır. Numuneyi kırdıktan sonra çekicinin çıktığı yükseklik değeri ölçülür ve buna bağlı olarak numuneyi kırmak için harcanan enerji miktarı hesaplanır. Test için ISO 180 test standardı kullanılmaktadır [57]. Numuneler genişlik ve kalınlıkları ölçüldükten sonra çentik açma cihazı ile 2 mm çentik açıldıktan sonra CEAST darbe cihazı ile test gerçekleştirilmiştir. İzod darbe testi sonucunda numunelerin darbe enerjileri metre kareye düşen kilojule cinsinden ölçülür. Şekil III.12’de darbe cihazı görülmektedir. Hesaplama şekli aşağıda verilmektedir.

$$\text{İzod Darbe Testi} = A_k / (X \times Y) \times 10^3 \quad (\text{III.5})$$

A_k : Test numunesinin emdiği enerji (J)

X : Test numunesinin kalınlığı (mm)

Y : Test numunesi genişliği – çentik genişliği (mm)



Şekil III.12 : Darbe Cihazı

BÖLÜM IV

TEST SONUÇLARI ve TARTIŞMALAR

Ekstrüzyon yöntemi kullanılarak üretilen dolgu maddesi katkı polipropilen karışımları ile enjeksiyon kalıplama yöntemi kullanılarak test numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler ile malzemelerin fiziksel, ısıl, morfolojik ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

IV.1. FİZİKSEL TESTLER

Dolgu maddesi ilaveli karışımların fiziksel özelliklerini belirlemek için kül, erime akış oranı, yoğunluk ve sertlik deneyleri yapılmış ve Tablo IV.1 oluşturulmuştur.

Tablo IV.1 : Dolgu maddesi katkı polipropilenin fiziksel özelliklerindeki değişim

	Kül (%)	Erime Akış Oranı (g/10dk)	Yoğunluk (g/cm ³)	Sertlik (Shore D)
Saf PP	-	11,34	0,9	73,2
PP + 10K	10,48	16,61	0,97	74
PP + 20K	20,68	15,73	1,04	74,5
PP + 30K	30,13	13,10	1,13	75,9
PP + 40K	40,09	9,95	1,22	77,6
PP + 10T	10,13	12,50	0,97	74,1
PP + 20T	20	11,86	1,06	75,6
PP + 30T	29,39	10,28	1,13	76,8
PP + 40T	38,75	7,35	1,25	77,3
PP + 10C	10,04	16,75	0,96	73,8
PP + 20C	19,90	17,51	1,04	74,3
PP + 30C	29,97	19,01	1,12	75,6
PP + 40C	39,87	17,16	1,21	77,4
PP + 10K+30T	39,72	6,97	1,24	79,4
PP + 20K+20T	40,06	7,21	1,24	78,9
PP + 30K+10T	39,85	7,43	1,24	78,1
PP + 10K+30C	38,92	23,39	1,21	78,5
PP + 20K+20C	39,61	17,18	1,22	79
PP + 30K+10C	40,25	9,53	1,24	80,9
PP + 10C+30T	40,51	6	1,24	77,8
PP + 20C+20T	39,92	6,82	1,24	78,2
PP + 30C+10T	39,20	8,07	1,22	79,5

IV.1.1. Kül Testi

Ekstrüzyon ile ağırlık kontrollü besleyiciler kullanılarak istenilen yüzdelerde yüklenebilen dolgu maddesi-polimer karışımından, üretim süreci boyunca üretilen her malzeme için belli aralıklarda test numuneleri alınarak test gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.1’de yer almaktadır. Kül testi sonucunda dolgu maddelerinin hangi oranlarda yüklenebildikleri tespit edilmektedir. Sonuçları incelediğimiz zaman, küçük sapmalar dışında üç dolgu maddesinin yüklemesinin de başarılı ile gerçekleştirildiği görülür.

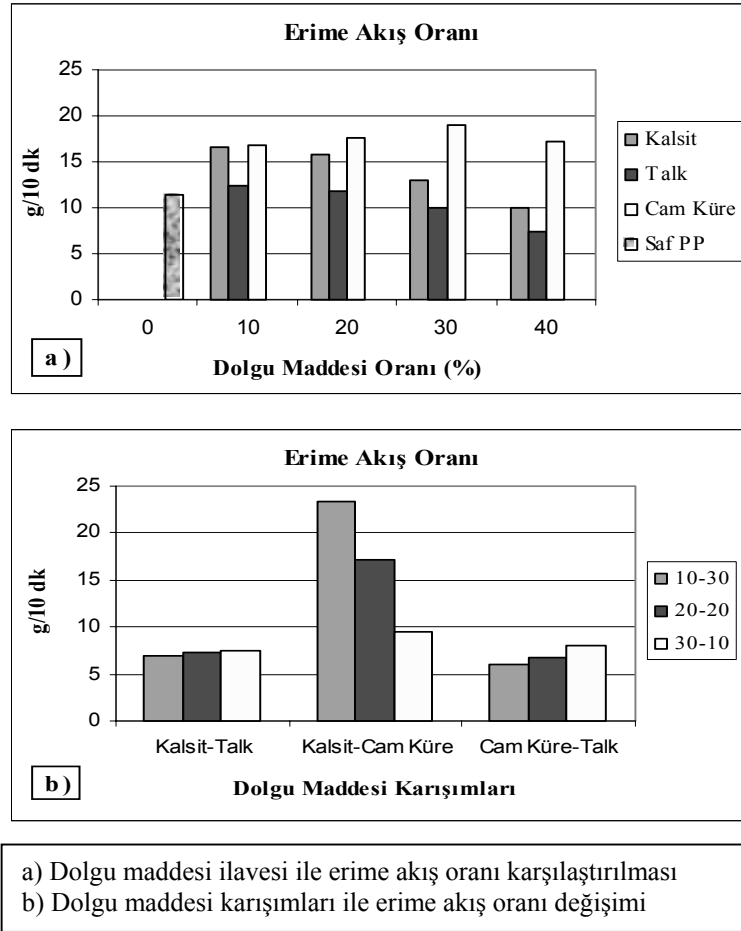
Kullanılan üç dolgu maddesinin birbirleriyle ikili şekilde karışımlarından hazırlanan hibrit bileşikleri için dolgu maddesi oranı %40 olarak sabit tutulmuş ve yükleme bu orana göre yapılmıştır. Sonuçları incelediğimiz zaman dolgu maddesi yüklemesinin istenilen şekilde gerçekleştirildiği görülebilir.

IV.1.2. Erime Akış Oranı

Ekstrüzyon yöntemi ile üretilen malzemelerden numuneler alınarak test gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo IV.1’de verilmektedir. Bu sonuçları kullanılarak dolgu maddesi yüzdesi–erime akış oranı grafikleri çizilmiştir. Şekil IV.1’de bu grafikler yer almaktadır. Leong, Ishak ve Arifin [44,45] yaptıkları araştırmalarda ve Ersoy’un çalışmasının bir bölümünde [9] dolgu maddelerinin erimiş polimerik matrisin akışını engelleyici hareketinden dolayı, dolgu maddesi ilavesi ile erime akış oranında azalma olduğunu yada vizkositenin artırdığı belirlenmiştir. Fakat, grafikleri incelediğimiz zaman talk ilavesi ile oluşan azalmanın, cam küre ve CaCO_3 eklenmesinde oluşmadığı görülür. Bunun nedeni, çalışmada kullanılan dolgu maddelerinin parçacık boyutlarının büyük olmasından veya bağlayıcı ajan içermemelerinden kaynaklanabilir. Ayrıca, düşük yüzdedeki dolgu yüklemesi ile malzemede meydana gelen yüksek akış değerleri, artan dolgu yükleme yüzdeleriyle azalmaktadır. Bundan dolayı, artan dolgu maddesi yüklemesinin malzemenin akışını olumsuz etkilediği söylenebilir.

Kullanılan dolgu maddelerini birbirleriyle kıyasladığımız zaman cam küre ve CaCO_3 'ün küresel şekillerinden dolayı talktan daha yüksek akış değerlerine sahip oldukları söylenebilir. Cam kürenin CaCO_3 'tan daha düzgün küresel şekile ve daha büyük parçacık boyularına sahip olması, daha yüksek akış oranını sahip olmasında etkili olabilir. Talkın plakamsı şeklinden dolayı akış zorlaşmakta ve düşük erime akış oranına neden olmaktadır. Şekil IV.1.a'da karşılaştırmalı grafikler verilmektedir.

Dolgu maddelerinin birbiriyle karışımları ile hazırlanan hibrit bileşikler içinde testler gerçekleştirilmiş ve Şekil IV.1.b elde edilmiştir. Cam küre ve CaCO_3 karışımının diğer karışımlara oranla daha yüksek değerlere sahip olduğu görülür. İki dolgu maddesinin de küresel şekle sahip olmaları bu sonuca etkili olabilir.



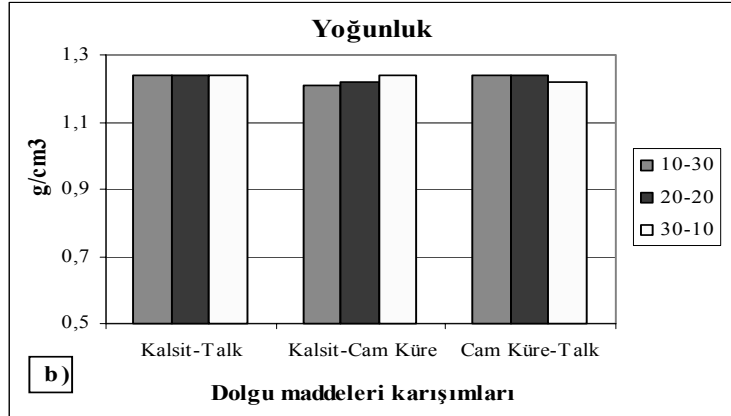
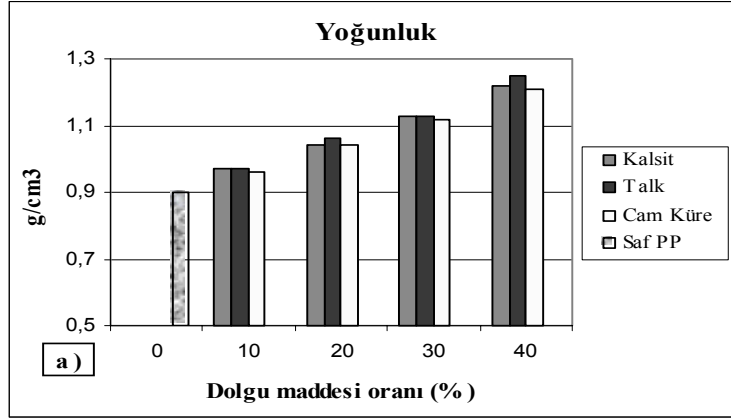
Şekil IV.1 : Dolgu maddesi ilavesi ile erime akış oranındaki değişiklikler

IV.1.3. Yoğunluk

Enjeksiyon kalıplama yöntemiyle basılmış numunelerden parçalar kesilmiş ve test gerçekleştirilmiştir. Test sonuçları Tablo IV.1’de verilmektedir. Bu sonuçları kullanarak, dolgu maddesi yoğunluk grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler şekil IV.2’de görülmektedir. Yoğunluk ve dolgu maddesi yüzdesi değişimini karşılaştırdığımız zaman, dolgu maddesi yüzdesinin artmasıyla yoğunluk değerlerinin de arttığı belirlenmiştir. Bunun nedeni, üç dolgu maddesinin de yoğunluğunun polipropilenin yoğunluk değerinden yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Dolgu maddelerini birbirleriyle kıyasladığımız zaman üçününde aynı dolgu yüzdesi yüklemelerinde çok yakın yoğunluk değerlerine sahip olduğu görülür. Bu durum, üç dolgu maddesinin de birbirlerine yakın yoğunluk değerlerine (talkın yoğunluğu 3.1, CaCO_3 ’ın 2,8 ve cam küre 2,4 g/cm^3) sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Buna rağmen, talk’ın yoğunluğunun diğerlerinden biraz daha fazla olmasından dolayı talk içeren karışımların yoğunluk değeri daha yüksek olmuştur. Şekil IV.2.a’da karşılaştırmalı grafik görülmektedir.

Hibrit bileşiklerde de aynı durum gözlenmektedir. Bütün karışımlarda dolgu maddesi miktarı %40 olarak sabit tutulduğu için yoğunluk değerleri de genelde aynı olmuştur. Şekil II.2.b’de grafikler görülmektedir. Sadece cam kürelerin yoğunluğunun diğer dolgu maddelerine oranla daha az olmasından dolayı cam küre içeren karışımların yoğunlukları daha düşük olmuştur.



- a) Dolgu maddesi ilavesi ile yoğunluk değişimi
b) Dolgu maddeleri karışımları ile yoğunluk değişimi

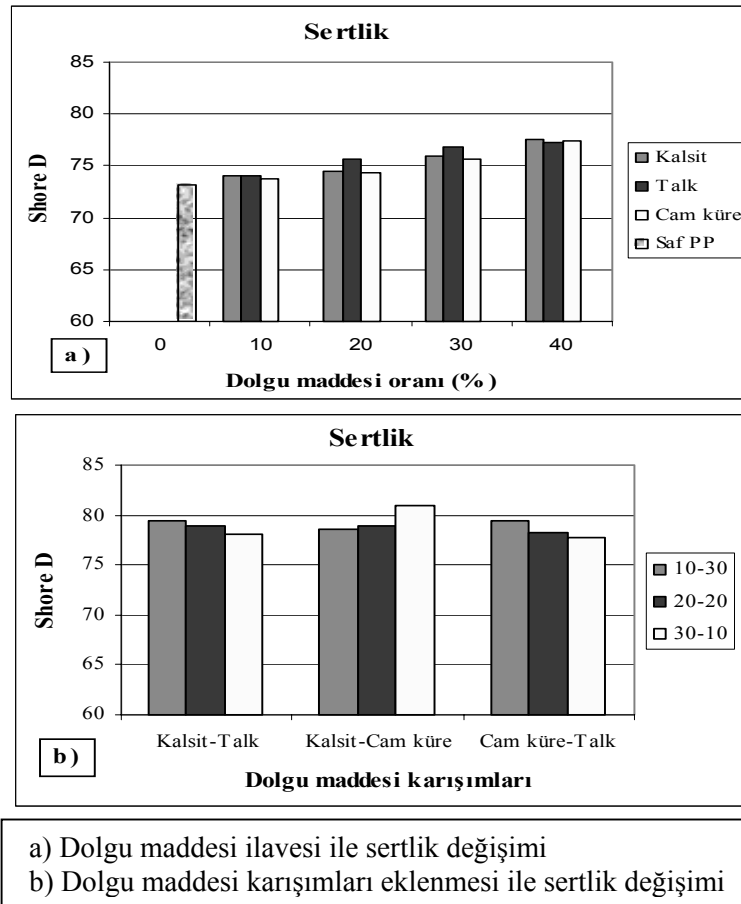
Şekil IV.2. Dolgu maddesi karışımları ile yoğunluk değişimi

IV.1.4. Sertlik

Shore D yöntemine göre yapılan testler sonucunda Tablo IV.1'deki değerler elde edilmiştir. Bu sonuçlar kullanılarak dolgu maddesi oranı–sertlik grafikleri çizilmiştir. Şekil IV.3'de bu grafikler yer almaktadır.

Şekil IV.3.a'da görüldüğü gibi dolgu maddesi eklemesi ile polipropilen sertlik değerlerinde artışlar meydana gelmiştir. Bundan dolayı, dolgu maddesi ilavesinin polimere sertlik kazandırdığı söylenebilir. Dolgu maddelerini birbirleriyle karşılaştırsak, üç farklı dolgu maddesinin de yaklaşık olarak aynı sertlik değerlerinde olduğu görülür.

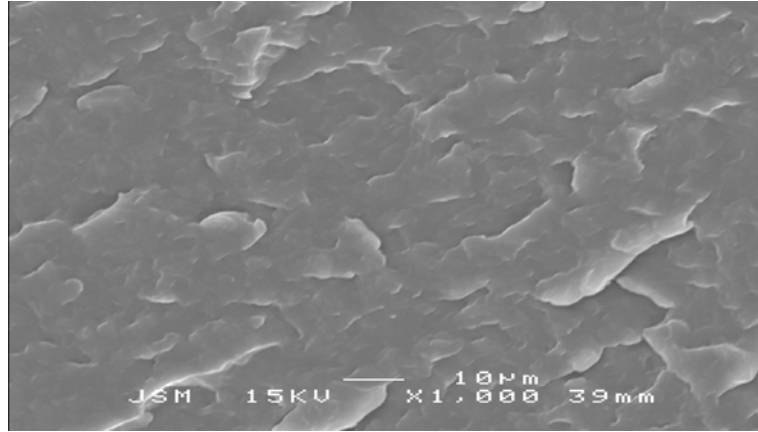
Dolgu maddelerinin birbirleriyle karışımlarını incelediğimin zaman, Şekil IV.3.b'de görüldüğü gibi bütün karışımlarda yaklaşık olarak aynı değerler gözlemlenmektedir. Bundan dolayı, üç farklı dolgu maddesi karışımının da polipropilen üzerine benzer sertlik etkisi yarattığı söylenebilir.



Şekil IV.3 : Dolgu maddesi ilavesi ile sertlik değişimi

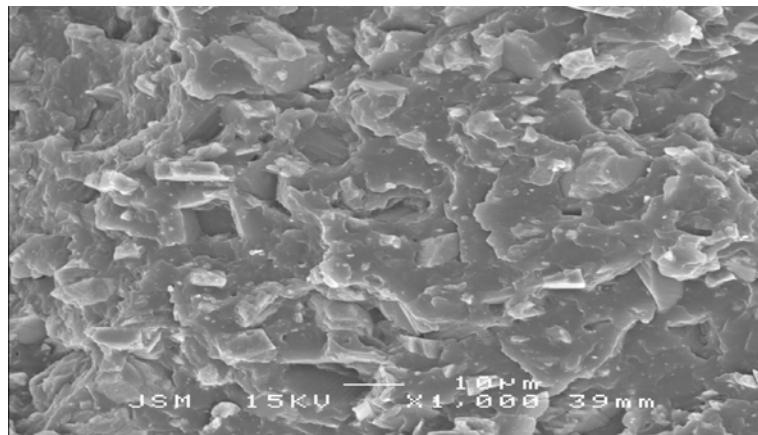
IV.2. MORFOLOJİ İNCELEMESİ

Sıvı azot içinde bekletilen numuneler, ani bir darbe hareketi ile kırılmış ve kırık yüzeyler elektron mikroskopunda incelenmiştir. Öncelikle saf polipropilen yüzeyi incelenmiş, Şekil IV.4 elde edilmiştir.



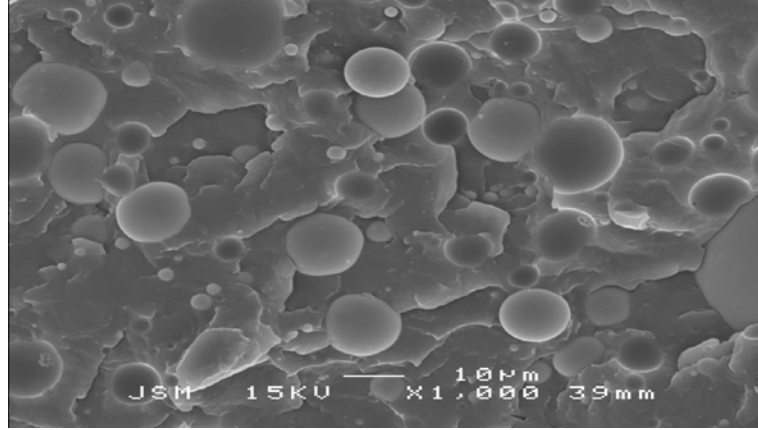
Şekil IV.4 : Saf PP içeren malzemenin SEM görüntüsü

Şekil IV.5’de kırılma yüzeyinde %40 CaCO₃ dolgulu polipropilenin içerisindeki CaCO₃ parçacıkları görülmektedir. Çok az miktarda kırılmış CaCO₃ dolgu maddesi yüzeyleri net olarak görülmektedir ve polipropilen matris tarafından kaplanmamış olması, dolgu maddesi matris etkileşmesinin olmadığına işaret etmektedir.



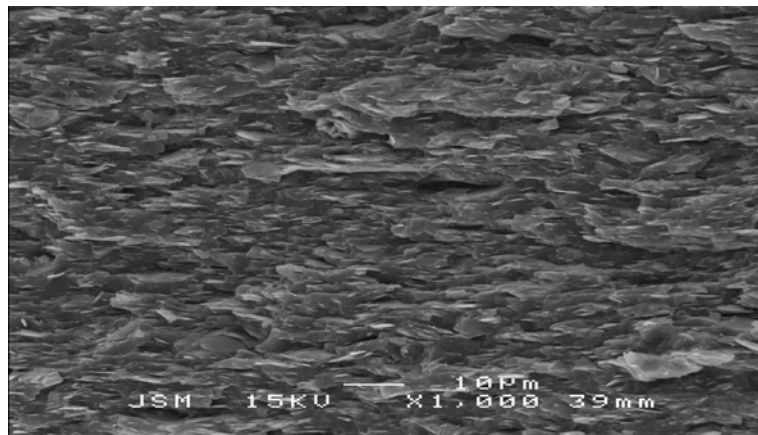
Şekil IV.5 : PP + %40 CaCO₃ içeren malzemenin SEM görüntüsü

Cam küre içeren numuneler incelendiğinde, cam kürelerin yuvarlak şekilleri Şekil IV.6’da gibi net olarak görülebilir. Bu durum cam kürelerin herhangi bir bağlayıcı ajana sahip olmadığını göstermektedir. Ayrıca, cam küreler ve polimer arasındaki büyük boşluklar da görülmektedir. Bu nedenle, cam küreler ile polimerin zayıf tutunma özelliğine sahip olduğu söylenebilir.



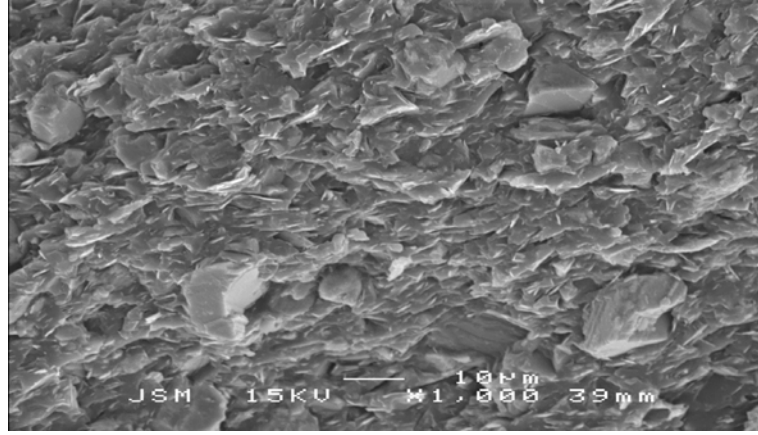
Şekil IV.6 : PP + % 40 Cam küre içeren malzemenin SEM görüntüsü

Şekil IV.7’de görüldüğü gibi, talk parçacıkları numune boyunca akış yönüne paralel bir şekilde yönelmişlerdir. Ayrıca, talk parçacıkları kırık yüzeye çok derin bir şekilde yerleşmişlerdir. Bu durum dolgu maddesi ile polimer matrisi arasında iyi etkileşime işaret etmektedir. Dolgu maddesi dağılımı iyi ve polimer matrisi–dolgu maddesi arasında çok büyük oyuklar gözlenmemektedir.



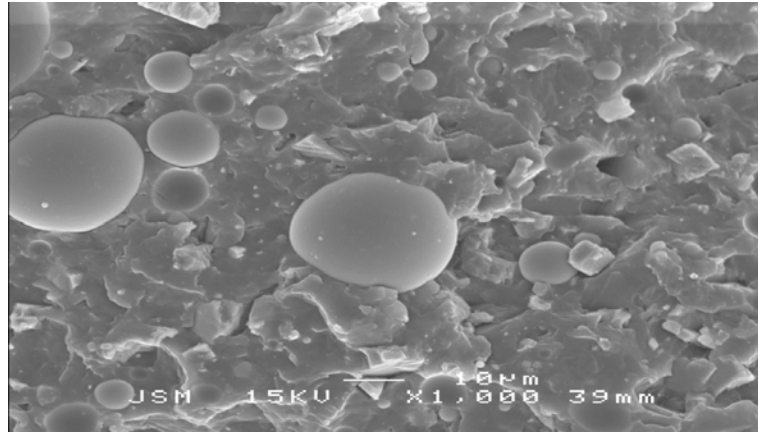
Şekil IV.7 : PP + % 40Talk içeren malzemenin SEM görüntüsü

CaCO_3 ve talk karışımı içeren numunenin kırık yüzeyini incelendiğinde, talkın polipropilen yüzeyine iyi bir şekilde gömüldüğünü CaCO_3 'ın ise matris üzerine serildiği gözlenmektedir. Bu durum, talkın CaCO_3 'a göre polipropilene daha iyi tutunma özelliğine sahip olmasından kaynaklanmaktadır.



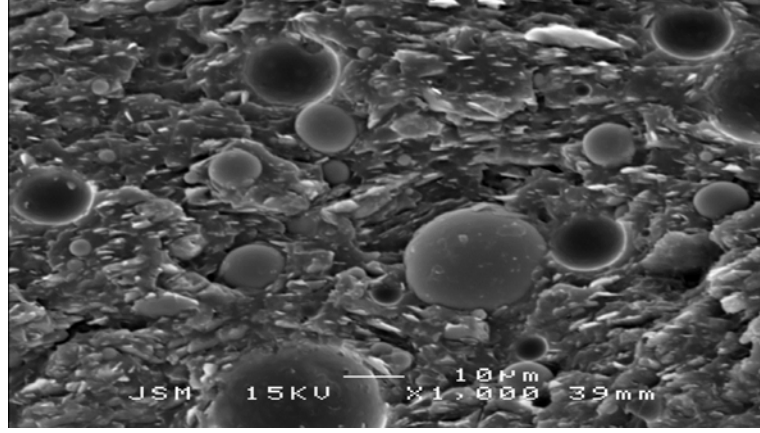
Şekil IV.8 : Polipropilen ile % 20 CaCO_3 ve % 20 talk içeren malzemenin SEM görüntüsü

Şekil IV.9'da CaCO_3 ve cam küre karışımları yer almaktadır. Her iki dolgu maddesi de polipropilen üzerinde kötü tutunma özelliğine sahiptir. Ayrıca, cam küre parçalarının CaCO_3 'a oranla çok daha büyük parçacık büyüklüğüne sahip olduğu görülebilir.



Şekil IV.9 : Polipropilen ile %20 CaCO_3 ve %20 cam küre içeren malzemenin SEM görüntüsü

Cam küre ve talk karışımı içeren yüzeyi incelediğimiz zaman talk'ın polipropilene çok iyi tutunduğunu, cam kürelerin ise CaCO_3 - talk karışımında CaCO_3 'ın olduğu gibi talkın üzerinde yer aldıkları görülür. Bu nedenle, talkın cam küreye oranla polipropilen üzerinde daha belirgin bir tutunma özelliği olduğu söylenebilir.



Şekil IV.10 : Polipropilen ile %20 Cam küre ve %20 talk içeren malzemenin SEM görüntüsü

IV.3. ISIL ÖZELLİKLERİN BELİRLENMESİ

Dolgu maddesi ilaveli polipropilen malzemelerin vicat yumuşama sıcaklığı ve ısıyla deformasyon sıcaklığı testleri yapılmış ve Tablo IV.2 elde edilmiştir. Ayrıca, bu malzemelerin erime sıcaklıkları ve kristallenme sıcaklıkları da belirlenmiştir.

Tablo IV.2. Dolgu maddesi katkılı polipropilenin ısı özellikleri

	Vicat Yumuşama Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Isıyla Deformasyon Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
Saf PP	93,75	42,55
PP + 10K	85,9	45,5
PP + 20K	95,05	47,1
PP + 30K	102,25	55,25
PP + 40K	112,45	59,2
PP + 10T	102,3	60,95
PP + 20T	103,4	65,75
PP + 30T	104,9	68,6
PP + 40T	115,6	64,8
PP + 10C	96,35	53,3
PP + 20C	96,6	51,55
PP + 30C	94,95	47,9
PP + 40C	101,6	46,45
PP + 10K+30T	106,95	65,6
PP + 20K+20T	105,4	66,35
PP + 30K+10T	114,5	65,3
PP + 10K+30C	101	60,6
PP + 20K+20C	102,6	58,5
PP + 30K+10C	101,4	58,15
PP + 10C+30T	108,4	65,2
PP + 20C+20T	108,95	67,65
PP + 30C+10T	104,05	67,7

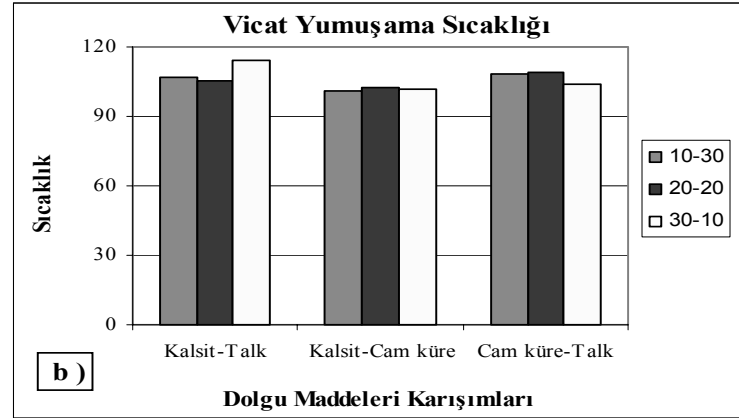
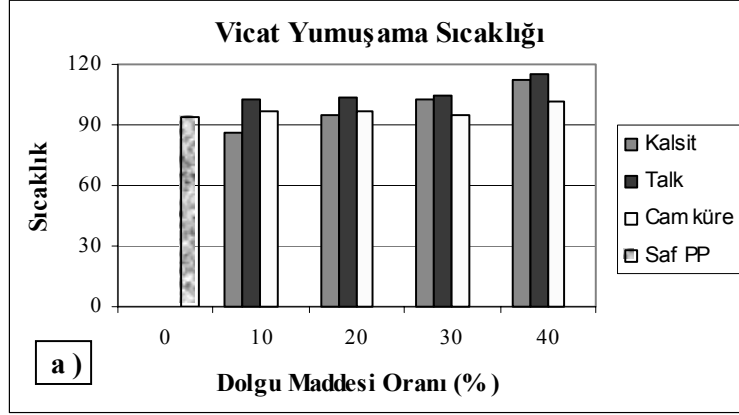
IV.3.1. Vicat Yumuşama Testi

Metod B yöntemi (5000 gram ağırlık) kullanılarak test gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo IV.2’de verilmektedir. Bu değerler kullanılarak dolgu maddesi yüzdesi–sıcaklık değişimi grafikleri çizilmiştir. Şekil IV.11’de bu grafikler yer almaktadır.

Şekil IV.11.a’yı incelediğimiz zaman polipropilene dolgu maddesi ilavesiyle (%10 CaCO₃ eklenmesi hariç) vicat yumuşama sıcaklık değerlerinde artış meydana gelmektedir. Ayrıca artan dolgu maddesi yüzdesi ile de bu değerler daha da artmaktadır. Sıcaklık değerlerindeki bu artış malzemenin daha yüksek sıcaklıklara dayanabildiğini gösterdiğinden, dolgu maddesi yüklemesinin polipropilenin vicat yumuşama sıcaklığında iyileşmeye neden olduğu söylenebilir.

Dolgu maddelerini birbirleriyle kıyasladığımız zaman, talk dolgulu polimer diğerlerinden daha iyi sonuçlara sahip olmaktadır. Bütün dolgu yüzdelerinde de bu sonuç tekrarlanmaktadır. Bunun nedeni, talkın polipropilen yüzeyi ile iyi temas özelliğinden ve akış yönüne paralel olarak yayılmasından (kuvvet yönüne dik) dolayı polipropilene iyi direnç kazandırmasından kaynaklanabilir.

Dolgu maddelerinin hibrit bileşiklerini karşılaştırsak, talk içeren karışımların talkın avantajından dolayı daha iyi sonuçlara sahip olduğu görülür. Ayrıca, %30 CaCO₃ - %10 talk içeren karışımın diğer karışımlara oranla çok daha yüksek sıcaklık değerine sahip olduğu görülmektedir. IV.11.b’de grafikler verilmektedir.



- a) Dolgu maddesi ilavesi sıcaklık değişimi karşılaştırılması
b) Dolgu maddesi karışımları eklenmesi ile sıcaklık değişimi karşılaştırılması

Şekil IV.11 : Dolgu maddesi ilavesi ile vicat yumuşama sıcaklığındaki değişiklikler

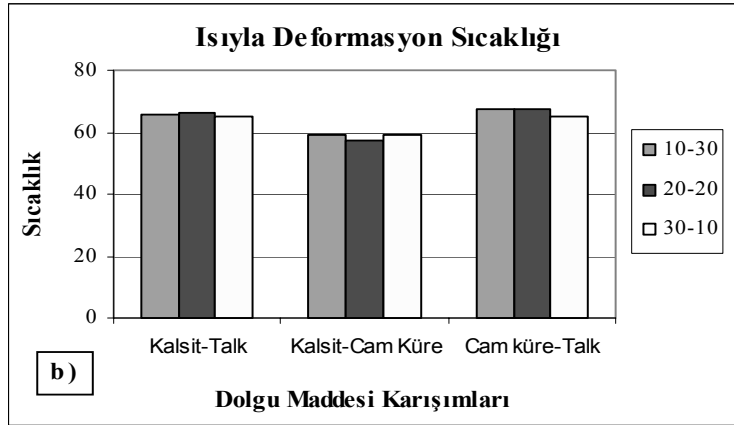
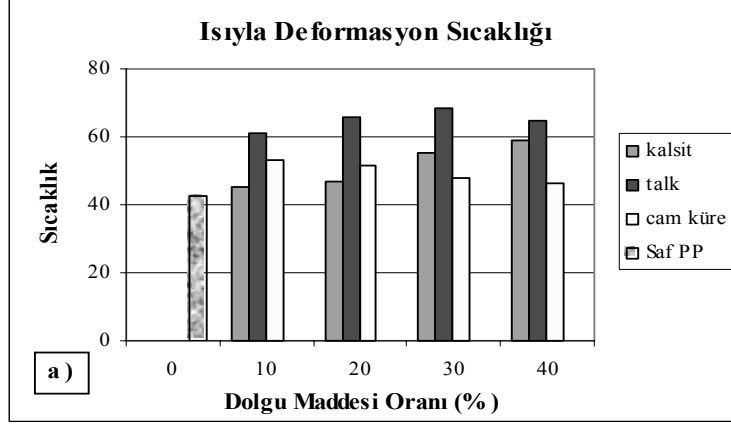
IV.3.2. Isıyla Deformasyon Sıcaklığı Testi

Metod A yöntemi (674 gram yük) kullanılarak test gerçekleştirilmiştir. Bütün sonuçlar Tablo IV.2’de verilmektedir. Bu sonuçları kullanarak dolgu maddesi ilavesi ile sıcaklık değişimi grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler Şekil IV.12’de verilmektedir.

Şekil IV.12.a’da talk ve CaCO_3 için dolgu maddesi yüzdesi arttıkça sıcaklık değerlerinin de arttığı, cam kürede ise ilk ekleme ile meydana gelen artışın artan yüzdelerde düştüğü görülmektedir. Ayrıca, dolgu maddesi katkısız polipropilenin üç dolgu maddesi eklenmesi ile birlikte ısı altında eğilme sıcaklık değerlerinde artış görülmektedir. Bundan dolayı, dolgu maddesi ilavesinin sıcaklık değerlerini iyileştirdiği söylenebilir.

Dolgu maddelerini birbiriyle kıyasladığımız zaman, talk eklenmesi ile bütün dolgu yüzdelerinde diğer dolgu maddelerine oranla daha iyi değerler oluşmuştur. Talkın sahip olduğu akma yönüne paralel ve kuvvet yönüne dik yönelme bu sonuçlar da etkili olmaktadır.

Bu dolgu maddelerinin karışımlarından hazırlanan hibrit çözeltilerini incelediğimiz zaman talk içeren bileşiklerin daha yüksek değerlere sahip olduğu görülür. Düşük cam küre yüklemesi ve yüksek talk yüklemesi diğerlerine nazaran daha iyi sonuçlar vermektedir. Şekil IV.12.b’de grafikler verilmektedir.



a) Dolgu maddeleri ile ısı altında eğilme sıcaklık değişimi karşılaştırılması, b) Dolgu maddesi karışımları ile ısı altında eğilme sıcaklık değişimi karşılaştırılması

Şekil IV.12 : Dolgu maddesi ilavesi ile ısı altında eğilme sıcaklığı değişimi

IV.3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

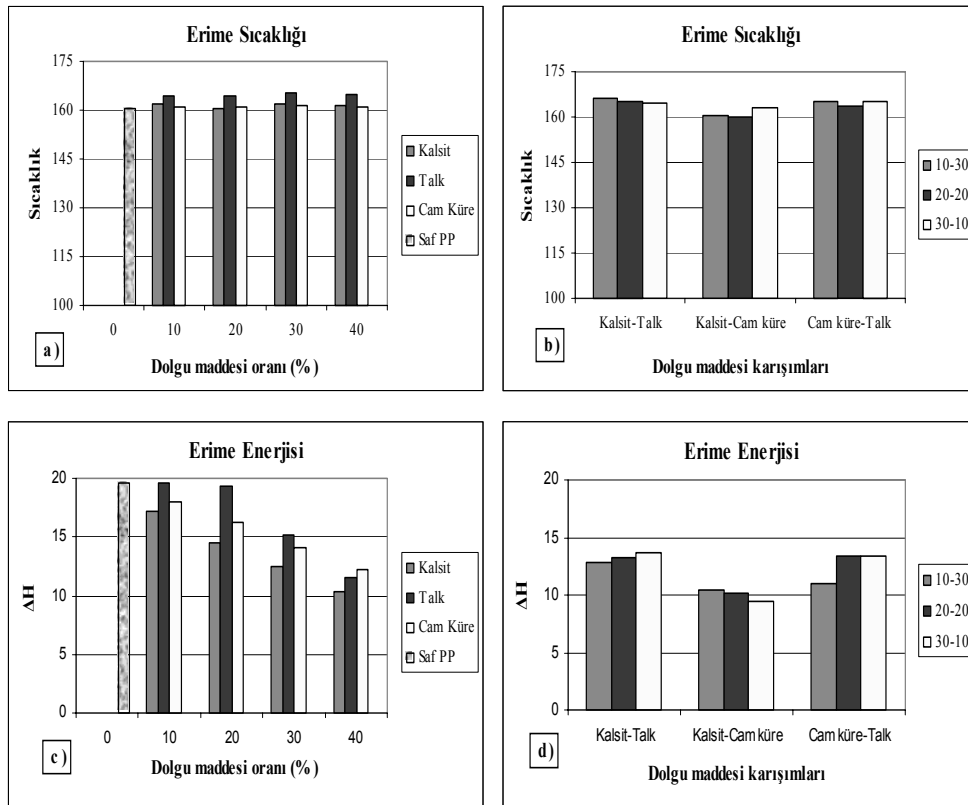
Hazırlanan karışımlar DSC yöntemiyle incelenmişlerdir. Numuneler öncelikle 40⁰C’den 250⁰C’ye kadar ısıtılmış, polipropilenin erime sıcaklığı (T_m) ve erime için gerekli olan enerjisi (ΔH_1) hesaplanmıştır. Eriyik polimer daha sonra 250⁰C’den 40⁰’ye kadar soğutulmuştur. Bu aralıkta ise polipropilen eriyiğinin kristallenme sıcaklığı (T_c) ve kristallenme için gerekli olan enerjisi (ΔH_2) hesaplanmıştır. Bütün değerler Tablo IV.3’de verilmektedir.

Tablo IV.3 : Dolgu maddesi katkılı polipropilenin erime sıcaklığı ve enerjisi ile kristallenme sıcaklığı ve enerjisi değerleri

	T_m (⁰ C)	ΔH_1 (cal/g)	T_c (⁰ C)	ΔH_2 (cal/g)
Saf PP	160,34	19,63	112,84	26,2
PP + 10K	161,91	17,16	120,05	22,66
PP + 20K	160,69	14,45	117,82	20,09
PP + 30K	161,8	12,5	122,12	17,92
PP + 40K	161,46	10,36	124,66	13,91
PP + 10T	164,28	19,56	131,47	22,33
PP + 20T	164,2	19,39	134,47	20,44
PP + 30T	165,4	15,23	134,46	16,34
PP + 40T	164,94	11,61	133,26	13,58
PP + 10C	161,11	17,92	118,73	22,8
PP + 20C	160,98	16,21	118,1	20,71
PP + 30C	161,48	14,03	119,4	18,42
PP + 40C	161,1	12,17	119,71	16,03
PP + 10K+30T	166,1	12,87	134,51	13,41
PP + 20K+20T	165,25	13,27	135,36	13,96
PP + 30K+10T	164,77	13,69	131,32	14,58
PP + 10K+30C	160,28	10,42	121,99	14,39
PP + 20K+20C	160,24	10,1	121,38	14,45
PP + 30K+10C	163,1	9,49	126,72	15,02
PP + 10C+30T	165,14	11,03	131,82	13,83
PP + 20C+20T	163,79	13,4	133,66	14,35
PP + 30C+10T	164,65	13,44	134,25	14,87

Polipropilen kristal bölgelere sahip bir polimer olduğu için T_m değeri DSC analizinde görülebilir. Saf polipropilen için T_m değeri 160°C iken, üç farklı dolgu maddesi yüklemelerinde de bu değer ufak artışlar dışında genelde aynı olarak kalmıştır. Bu nedenle, dolgu maddesi ilavesinin T_m değerini etkilemediği söylenebilir. Şekil IV.13.b’de görüldüğü gibi dolgu maddeleri karışımları içinde aynı durum meydana gelmiştir.

Polimerin sahip olduğu erime sıcaklığında, malzemenin erimesi için gerekli olan enerji değeri de hesaplanmıştır. Şekil IV.13.c ve d’de grafikler verilmektedir. Sonuçları incelediğimizde dolgu maddesi ilavesi ile saf polipropilene oranla değerin azaldığı görülür. Dolgu maddesi ilavesinin artmasıyla da bu değerler daha da düşmektedir. Bu nedenle, dolgu maddesi ilavesi ile erime için gerekli enerjinin azaldığı söylenebilir. Bunun nedeni, dolgu maddesi ilavesi ile toplam matris içerisinde polipropilen miktarında azalma olmasından kaynaklanmaktadır.



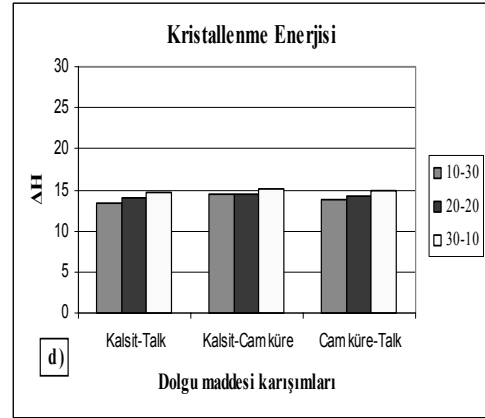
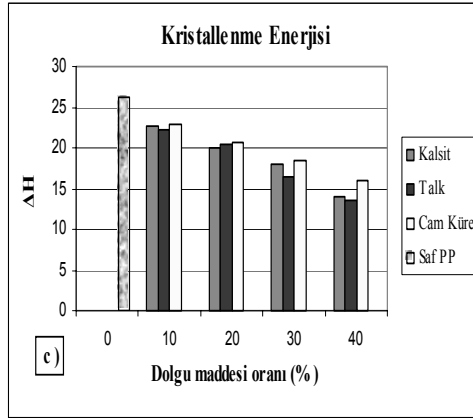
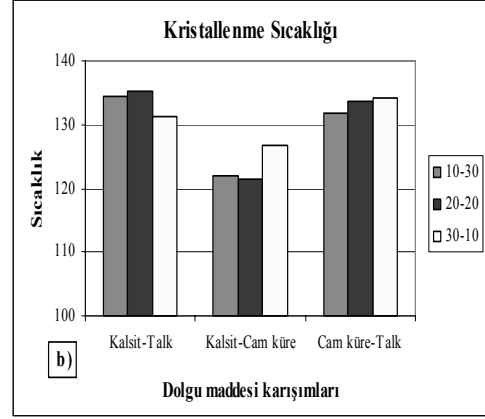
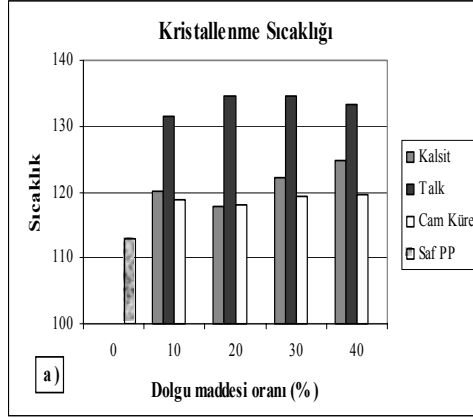
a) Dolgu maddesi ilavesi ile polipropilenin erime sıcaklığında meydana gelen değişimler, b) Dolgu maddesi karışımları için polipropilenin erime sıcaklığında meydana gelen değişimler, c) Dolgu maddesi ilavesi ile erime için gerekli enerjinin değişimi, d) Dolgu maddesi karışımları için erime için gerekli olan enerji değişimi

Şekil IV.13 : Dolgu maddesi katkı polipropilenin erime sıcaklığı ve enerjilerindeki değişimler

Şekil IV.14'de görüldüğü gibi saf polipropilenin 112⁰C olan kristallenme sıcaklığında dolgu maddesi eklenmesi ile değişimler olmuştur. CaCO₃ ve cam küre ilavesi ile çok az olan artışlar, talk ilavesi ile ani bir yükseliş göstermiştir. Bundan dolayı, talkın güçlü bir nükleasyon ajanı gibi davrandığı söylenebilir. Diğer dolgu maddeleri ise zayıf nükleasyon ajanı gibi davranmaktadırlar. Leong, Ishak ve Arifin'de [104, 105] yaptıkları araştırmalarında talkın polipropilen üzerine güçlü nükleasyon ajanı etkisi yarattığını belirlemişlerdir. Ayrıca, nükleasyon ajanlarının polimerin kristallenmesini artırarak mekanik özelliklerini iyileştirebildiğini tespit etmişlerdir.

Dolgu maddeleri karışımlarını incelediğimiz zaman talkın nükleasyon ajanı gibi davranmasından dolayı içeriği bağımlı olmaksızın talk içeren karışımların kristallenme sıcaklığının arttığı görülür.

Şekil IV.14.c ve d'deki kristallenme için gerekli olan enerjileri incelersek dolgu maddesi ilavesi ile enerjilerin azaldığı, dolgu maddesi oranının artmasıyla da bu azalmanın devam ettiği görülür. Bunun nedeni, dolgu maddesi ilavesi ile malzemenin içindeki polipropilen miktarının azalmasından kaynaklanmaktadır. Dolgu maddesi karışımları içinde aynı durum görülmektedir.



a) Dolgu maddesi ilavesi ile polipropilenin kristallenme sıcaklığındaki değişiklikler, b) Dolgu maddesi karışımları için kristallenme sıcaklığındaki değişimler, c) Dolgu maddesi ilavesi ile kristallenme için gerekli enerjinin değişimi, d) Dolgu maddesi karışımları için kristallenme enerjisinin değişimi

Şekil IV.14 : Dolgu maddesi ilaveli polipropilenin kristallenme sıcaklığında ve kristallenme enerjisindeki değişiklikler

IV.4. MEKANİK TESTLER

Enjeksiyon kalıplama yöntemi kullanılarak hazırlanan numuneler ile çekme testi yapılmıştır. Normal ve birleşme çizgisi içeren bütün malzemelerin kırılma davranışı sert-dayanıklı şeklinde olmuştur. Tablo IV.4’de normal ve birleşme çizgisi içeren numunelerin akma sınırındaki gerilme kuvveti, uzama yüzdesi ve elastik modül değerleri verilmektedir.

Tablo IV.4 : Birleşme çizgisi içeren ve içermeyen malzemelerin akma sınırındaki gerilme kuvveti, uzama yüzdesi ve elastik modülleri

	Gerilme Kuvveti (MPa)	Uzama (%)	Elastik Modül (Mpa)	Gerilme Kuvveti (Mpa)	Uzama (%)	Elastik Modül (Mpa)
	Normal			Birleşme çizgili		
Saf PP	30,51	9,8	1712,49	29,84	9,89	1665,68
PP + 10K	28,47	7,43	2275,98	28,12	6,18	2023,62
PP + 20K	25,87	6,34	2358,22	25,23	4,66	2392,63
PP + 30K	22,78	5,65	2613,66	21,90	4,5	2985,36
PP + 40K	20,88	4,87	2622,42	19,99	3,68	2478,93
PP + 10T	34,95	6,47	3290,26	22,22	1,43	2854,25
PP + 20T	33,79	5,08	3938,96	19,12	0,81	3435,27
PP + 30T	32,47	3,83	4688,45	16,86	0,54	4661,70
PP + 40T	31,87	2,78	5872,98	14,58	0,35	5394,84
PP + 10C	26,51	9,04	1839,85	26,51	7,96	1824,51
PP + 20C	24,88	6,72	2110,05	23,81	6,63	2037,48
PP + 30C	22,82	5,7	2483,61	21,67	5,49	2325,93
PP + 40C	20,56	4,25	2791,19	20,21	4,13	2780,18
PP + 10K+30T	29,91	2,57	5182,9	16,89	0,45	5638,13
PP + 20K+20T	27,33	2,72	4415,81	18,13	0,58	4987,69
PP + 30K+10T	25,93	2,99	4479,41	18,53	0,77	4034,01
PP + 10K+30C	22,11	3,88	2989,03	20,61	2,65	2979,71
PP + 20K+20C	21,6	4,01	3143,51	20,77	3,03	3202,51
PP + 30K+10C	20,52	4,16	3019,26	19,51	3,45	2767,05
PP + 10C+30T	28,86	2,58	5448,11	16,55	0,47	5442,81
PP + 20C+20T	26,95	2,83	4822,72	18,47	0,65	6042,79
PP + 30C+10T	24,64	3,09	3702,97	19,16	1,05	3714,14

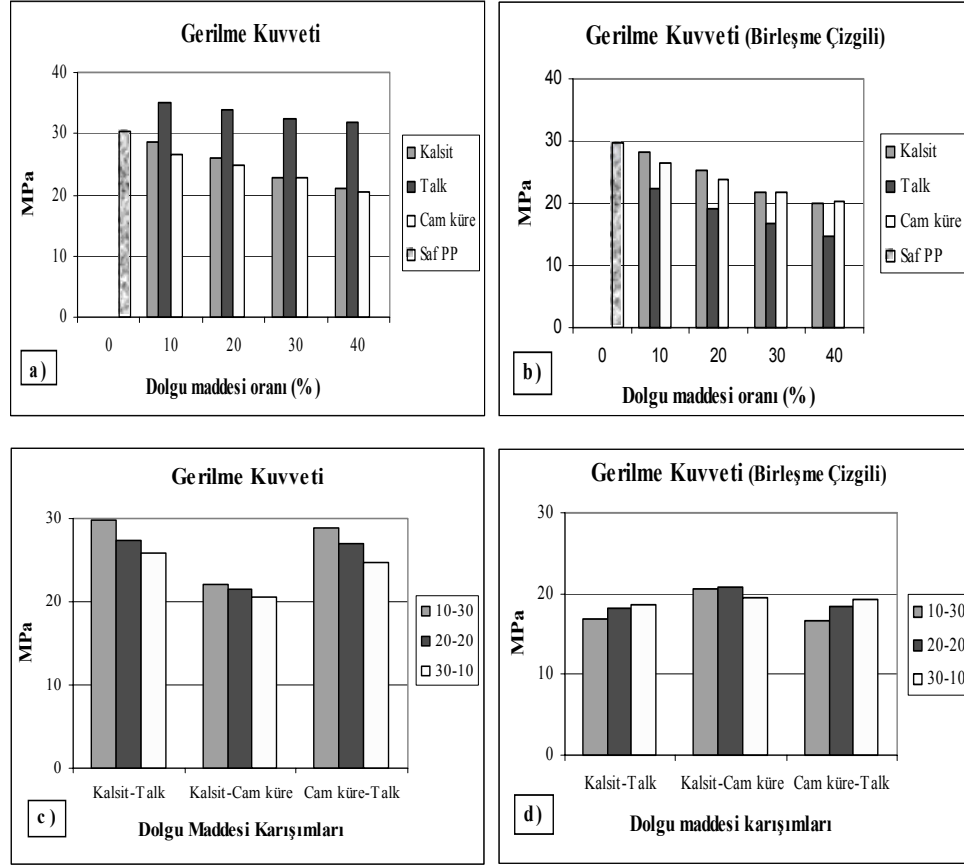
IV.4.1. Gerilme Kuvvetindeki Değişmeler

Enjeksiyon kalıplama yöntemiyle hazırlanan standart numuneler kullanılarak test gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo IV.4’de verilmektedir. Bu sonuçları kullanarak dolgu maddesi ilavesi ile akma sınırındaki gerilme kuvveti değişimi grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler Şekil IV.15’de yer almaktadır.

CaCO_3 ve cam küre katkısının polimere eklenmesi ve yüzdelерinin artması ile akma sınırındaki gerilme kuvveti değеrleri düşmektedir. Fakat, talk ilavesi ile gerilme kuvveti artmış ve yükleme oranı arttıkça da bu değerde çok az miktarda azalma olmuştur. Bu artış ve azalmaların nedeni özgül yüzey alanı ile ilgilidir. Özgül yüzey alanı polimer matrisi ile dolgu maddesi arasındaki yüzey temas miktarını belirler. Yüksek özgül yüzey alanına sahip olan dolgu maddeleri, karışımın mekanik özelliklerinde artmaya neden olurken, düşük yüzey alanına sahip olanlar azalmaya yol açarlar. Talk’ın plakamsı şeklinden dolayı polipropilen ile daha iyi yüzey temasına sahip olmasından dolayı, gerilme değеrlerinde artış meydana gelmektedir. Cam küre ve CaCO_3 ise polipropilen ile düşük temas özelliklerinden dolayı gerilme kuvvetlerinde azalmaya neden olurlar. Ayrıca, polipropilenin plaka şeklindeki talk yüzeylerinde kristaliniteyi ve matrisin kristallenme oranını arttırarak, çekme dayanımını iyileştirdiği de belirlenmiştir [9]. Bölüm IV.3.3. ve Şekil IV.14’te talk ilavesi ile kristallenme sıcaklığının artışı belirtilmektedir.

Dolgu maddelerinin hibrit bileşiklerini birbiriyle kıyaslırsak, IV.15.c’de görüldüğü gibi talk içeren karışımların talkın plakamsı şeklinden dolayı kazandığı özellikten dolayı daha yüksek değеrlere sahip olmaktadır. Ayrıca, talk içeren karışımların içindeki talk oranı arttıkça da gerilme kuvveti değеrleri artmaktadır. Bu nedenle, talkın diğer iki dolgu maddesine oranla belirgin bir üstünlüğe sahip olduğu söylenebilir.

Birleşme çizgisi varlığında, CaCO_3 ve cam küre dolgu maddelerinin gerilme kuvvetlerinde BÇF içermeyen numunelere göre önemli bir azalma gözlenmezken, talk dolgulu malzemelerde gerilme kuvveti düşmektedir. Dolgu oranı arttıkça da gerilme kuvvetindeki azalma daha da düşmektedir.



a) Dolgu maddelerinin gerilme kuvvetlerinin karşılaştırılması, b) Dolgu maddelerinin birleşme çizgili gerilme kuvvetlerinin karşılaştırılması, c) Dolgu maddeleri karışımlarının gerilme kuvvetlerinin karşılaştırılması, d) Dolgu maddeleri karışımlarının birleşme çizgili gerilme kuvvetlerinin karşılaştırılması

Şekil IV.15 : Birleşme çizgisi içeren ve içermeyen numunelerin gerilme özellikleri

IV.4.2. Uzama Yüzdesindeki Değişmeler

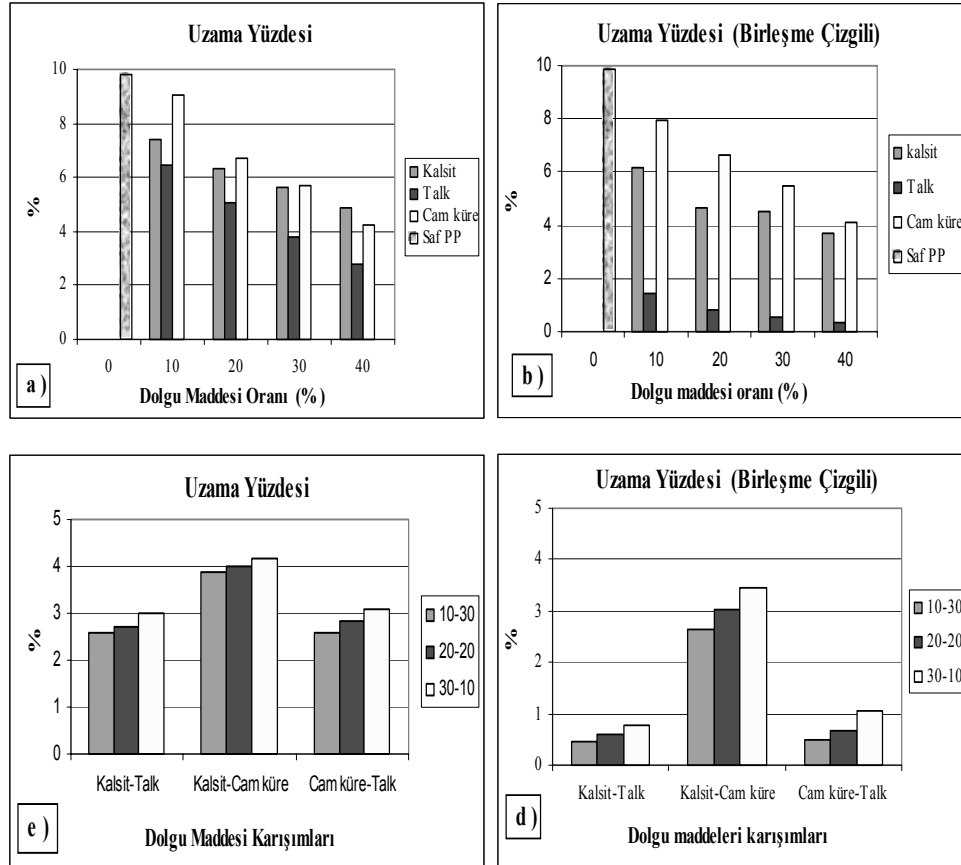
Test numunesi dolgu maddesi ve polimer matristen oluşmasına rağmen, dolgu maddesinin katı olmasından dolayı bütün uzama polimer matristen kaynaklanmaktadır. Dolgu maddesi ilavesi ile polimer miktarı azaldığından, uzama değerlerinde düşüşler meydana gelmektedir. Bu nedenle, dolgu maddesi ilavesinin polimere kırıl-ganlık kazandırdığı söylenebilir. Şekil IV.16'da azalan uzama değerleri görülmektedir.

Plakamsı dolgu maddeleri yüksek en/boy oranına sahip oldukları için dolgu maddesinin polimer matrisini ıslatabilirliğini arttıırırlar. Bu nedenle daha az mikro boşluklar oluşur ve dolgu maddesi polimer arasındaki etkileşim artar. Artan etkileşim yüzeysel yüklemeler esnasında polimer matrisinden dolgu maddesine çok fazla stres transferini mümkün kılabilmektedir. Az olan mikro boşlular nedeniyle stress transferi yayılamayıp, kopmalar oluşmaktadır. Bu nedenle, uzama değerlerinde çok fazla miktarda düşüşler oluşmaktadır [45].

CaCO_3 ve cam küre dolgu maddesi parçacıkları PP matrisi ile zayıf yapışma özelliklerine sahiplerdir ve çok fazla mikro boşluklar içerirler. Stress transferinde bu mikro boşluklar yardımıyla daha uzun miktarda uzamalara ulaşabilirler. Bundan dolayı, uzama miktarında talk dolgulu polipropilen gibi çarpıcı bir azalma oluşmamaktadır.

Dolgu maddelerinin karışımlarından hazırlanan hibrit bileşiklerini karşılaştırsak, talk içeren karışımların talkın plakamsı şeklinden dolayı daha düşük uzama değerlerine sahip olduğu görülür.

Birleşme çizgisi varlığında talk içeren numunelerin uzama değerlerindeki düşüş çok belirgin olarak görülmektedir. Bunun nedeni talk parçacıklarının akış yönüne paralel ve uygulanan kuvvet yönüne dik olarak yönelmesinden kaynaklanmaktadır. Diğer dolgu maddeleri ise uzama değerlerinde küçük miktarda düşüşler göstermektedirler. Dolgu maddesi karışımları içinde bu durum söz konusudur. Talk içeren karışımların uzamaları çok belirgin şekilde az olmaktadır.



a) Dolgu maddelerinin uzama yüzdelerinin karşılaştırılması, b) Dolgu maddelerinin birleşme çizgili uzama yüzdelerinin karşılaştırılması, c) Dolgu maddeleri karışımlarının uzama yüzdelerinin karşılaştırılması, d) Dolgu maddeleri karışımlarının birleşme çizgili uzama yüzdelerinin karşılaştırılması

Şekil IV.16 : Birleşme çizgisi içeren ve içermeyen numunelerin uzama yüzdeleri

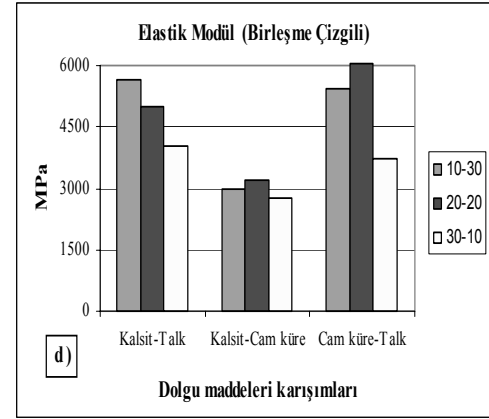
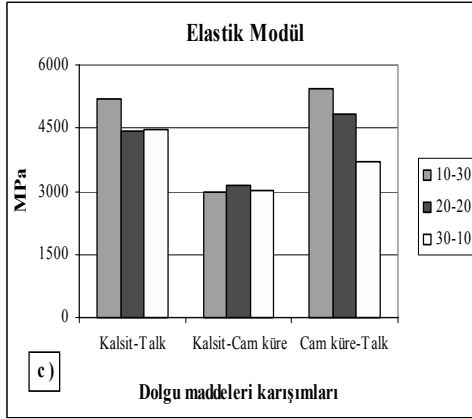
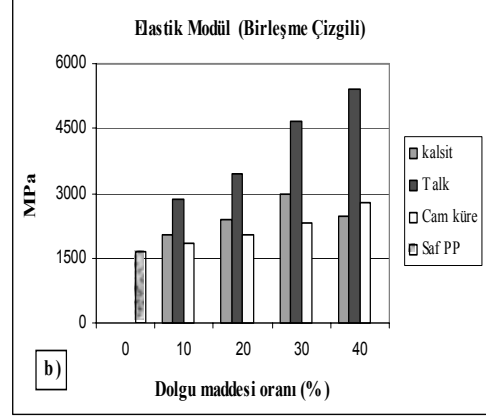
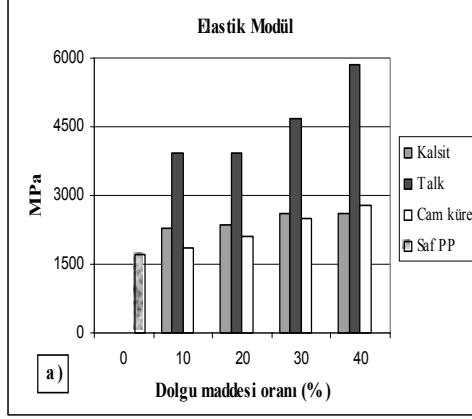
IV.4.3. Elastik Modül Değerindeki Değişmeler

Elastik modül değerinin yüksek olması malzemenin elastik özellikten rijit özelliğe geçtiğini, düşük olması ise daha fazla elastik olduğunu gösterir. Şekil IV.17’de görüldüğü gibi üç farklı dolgu maddesi ilavesinde de modül değerlerinde artışlar oluşmuştur. Bu nedenle, dolgu maddesi ilavesinin malzemeye daha fazla rijit özellik kazandırdığı söylenebilir. Birleşme çizgisi içeren numuneler için de aynı durum söz konusudur.

Şekil IV.17.a’yı incelediğimiz zaman, talkın tüm dolgu yüzdesi yüklemelerinde diğer dolgu maddelerine oranla çok yüksek modül değerlerine sahip olduğu görülür. Bunun nedenleri arasında talkın plakamsı yapısından dolayı kazandığı polipropilen ile iyi yüzey teması ve daha iyi kritallenme özelliklerine sahip olması olabilir. Diğer dolgu maddelerinde ise çok ufak artışlar oluşmuştur. Birleşme çizgisi içeren numunelerde de aynı durum söz konusudur. Talkın diğerlerine karşı olan üstünlüğü burada da gözlenmektedir.

Dolgu maddesi karışımlarını incelersek, Şekil IV.17.c’de görüldüğü gibi talk içeren karışımların, talkın kazandırdığı avantajlardan dolayı daha iyi modül değerlerine sahip olduğu görülür. Birleşme çizgisi varlığında da aynı sonuçlar geçerlidir.

Şekil IV.17.b ve d’yi incelediğimiz zaman birleşme çizgisi varlığının elastik modül değerleri için dolgu maddesi türüne bakılmaksızın değişikliğe neden olmadığı söylenebilir.



a) Dolgu maddelerinin Elastik modüllerinin birbirleriyle karşılaştırılması, b) Birleşme çizgisi içeren numunelerin Elastik modüllerinin birbirleriyle karşılaştırılması, c) Dolgu maddesi karışımlarının Elastik modüllerinin birbirleriyle karşılaştırılması, d) Birleşme çizgisi içeren dolgu maddelerinin karışımlarının Elastik modüllerinin karşılaştırılması

Şekil IV.17 : Dolgu maddesi katkı polipropilenin birleşme çizgisi varlığında ve yokluğunda oluşan Elastik modül değerlerindeki değişim

IV.4.4. Birleşme Çizgisi Faktörünün Belirlenmesi

Tablo IV.4’de verilen değerler kullanılarak birleşme çizgisi faktörü hesaplanmış ve Tablo IV.5’deki değerler oluşturulmuştur.

Tablo IV.5 : Gerilme kuvveti, uzama ve elastik modül için birleşme çizgisi faktörleri

	BÇF (Gerilme Kuvveti)	BÇF (Uzama)	BÇF (Elastik Modül)
Saf PP	0,98	1,01	0,97
PP + 10K	0,98	0,83	0,89
PP + 20K	0,98	0,74	1,02
PP + 30K	0,96	0,79	1,14
PP + 40K	0,96	0,76	0,95
PP + 10T	0,64	0,22	0,87
PP + 20T	0,57	0,16	0,87
PP + 30T	0,52	0,14	0,99
PP + 40T	0,46	0,13	0,92
PP + 10C	1	0,88	0,99
PP + 20C	0,96	0,99	0,97
PP + 30C	0,95	0,97	0,94
PP + 40C	0,98	0,97	0,99
PP + 10K+30T	0,57	0,18	1,09
PP + 20K+20T	0,66	0,22	1,13
PP + 30K+10T	0,72	0,26	0,9
PP + 10K+30C	0,93	0,68	0,99
PP + 20K+20C	0,96	0,76	1,02
PP + 30K+10C	0,95	0,83	0,92
PP + 10C+30T	0,57	0,19	0,99
PP + 20C+20T	0,69	0,23	1,25
PP + 30C+10T	0,78	0,34	1

Akma sınırındaki gerilme kuvveti için birleşme çizgisi faktörlerini incelediğimiz zaman CaCO_3 ve cam küre içeren karışımlar 0,95 oranında değişirken, talk dolgulu polipropilenin 0,5 civarında olduğu görülür. Bu nedenle, birleşme çizgisi varlığının cam küre ve CaCO_3 içeren PP karışımlarını çok fazla etkilemediği söylenebilir. Fakat, talk içeren numuneler birleşme çizgisi varlığında olumsuz olarak etkilenirler. Bunun nedeni talkın plakamsı şeklinden ve birleşme çizgisi boyunca akış yönüne dik olarak yönlendirilmesinden kaynaklanmaktadır. Hibrit karışımları karşılaştırdığımız zaman, talk içeren karışımlar için birleşme çizgisi faktörü 0,57–0,77 arasında deği-

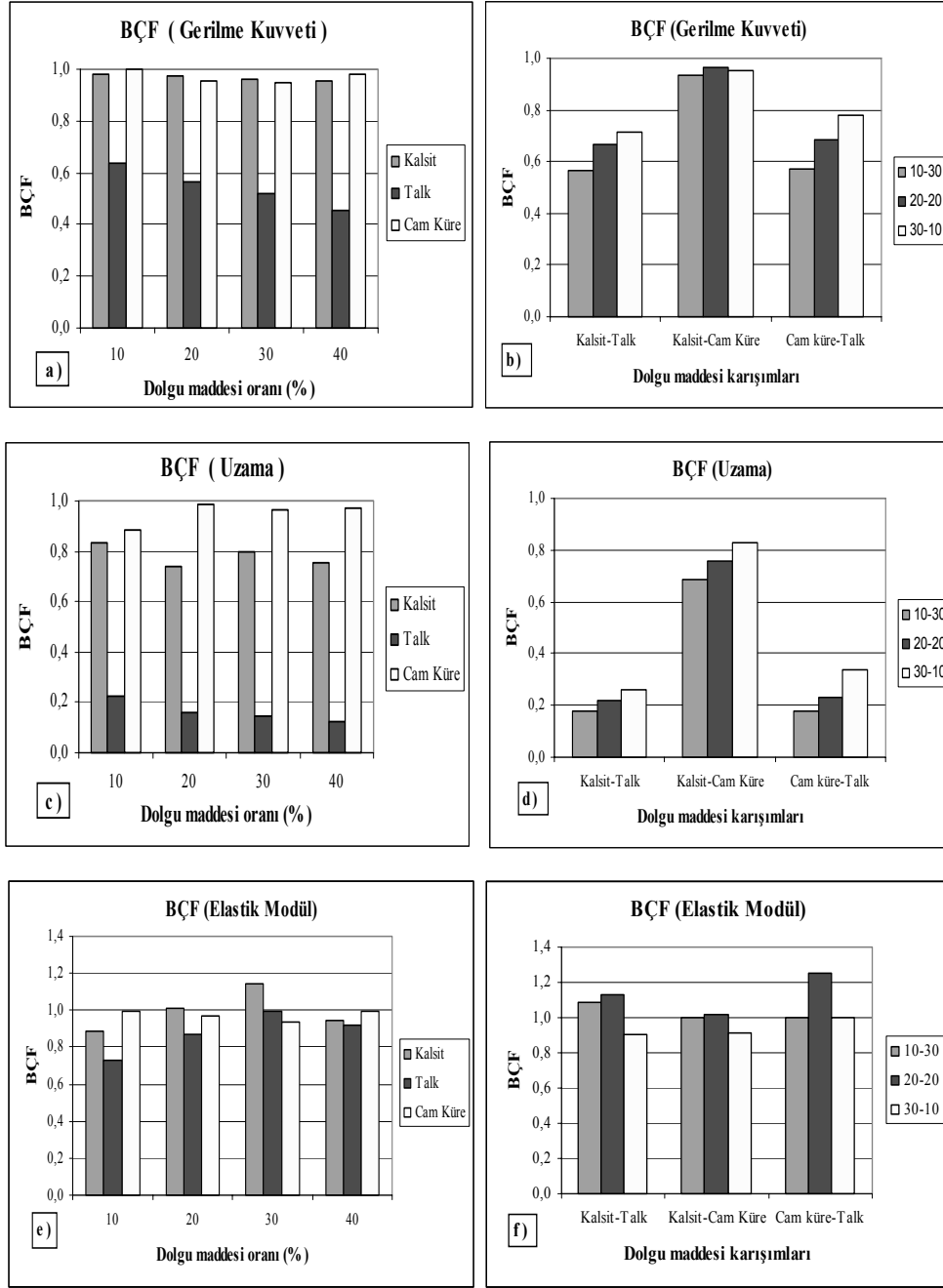
şirken, CaCO_3 - cam küre karışımı 0,95 civarında değişmektedir. Talk dolgulu PP'nin değeri 0,5 iken, CaCO_3 veya cam küre katkısı ile birlikte talk kullanımı ile bu değer de artış görülmektedir. Diğer dolgu maddelerinin talk ile beraber kullanımının talkın birleşme çizgisi faktörünü iyileştirdiği söylenebilir.

Akma sınırındaki uzama değerleri için birleşme çizgisi faktörünü incelersek yine aynı durumla karşılaşırız. Talk'ın birleşme çizgisi içeren numunelerdeki düşük uzama sonuçlarından dolayı birleşme çizgisi faktörü değerleri 0,12–0,22 arasında değişmektedir. Bunun nedeni talkın plakamsı şeklinden ve birleşme çizgisi boyunca akış önüne dik olarak yönelmesinden kaynaklanmaktadır. CaCO_3 ve cam küre ise 0,7–0,98 arasında bulunmaktadır. Birleşme çizgisi içeriği onların uzama değerlerinde çok az bir azalmaya neden olmaktadır. Dolgu maddesi karışımlarında da durum aynıdır. Dolgu maddesi karışımının az miktarlarda da olsa talk içermesi, malzemenin birleşme çizgisi varlığında düşük değerlere sahip olmasına neden olmaktadır.

Dolgu maddelerinin elastik modül değeri için birleşme çizgisi faktörlerini incelersek, bütün değerlerin 1 civarında değiştiği görülür. Bu nedenle, birleşme çizgisi varlığının elastik modül değerini etkilemediği söylenebilir. Şekil IV.18.f'de görüldüğü gibi, dolgu maddesi karışımları için elastik modül birleşme çizgisi değerleri de değişmektedir. Aynı durum burada da söz konusudur.

Ersoy ve Nugay'ın araştırmalarının bir bölümünde talk dolgulu polipropilenin birleşme çizgisi faktörlerindeki değişimleri incelemişlerdir [58]. Talkın plakamsı şeklinden ve akış yönüne paralel yönelmesinden dolayı polipropilenin gerilme kuvvetinde, özellikle de uzama değerlerinde meydana gelen azalmaları belirlemişlerdir. Bu azalmanın nedeninin enjeksiyon akış yönünde dizilen plakamsı talk parçacıklarının birleşme çizgisi boyunca akışa paralel dizilmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Küresel yapıya sahip cam küre ve CaCO_3 için ise benzer bir yönelme söz konusu olmadığı için BÇF'leri yüksektir.

Talk içeren hibrit dolgularda talk oranı azaldıkça gerilme kuvveti ve uzama yüzdesi için BCF değerleri yükselmektedir. Bunun nedeni, hibrit dolgularda talk oranının artması ile birleşme çizgisi boyunca talkın yönelen mekanik özellikleri kötüleştirilmesidir. CaCO_3 ve cam küre hibritlerinde ise BÇF'leri beklendiği gibi yüksektir.



a) Akma sınırındaki gerilme kuvveti için birleşme çizgisi faktörleri, b) Dolgu maddesi karışımlarının birleşme çizgisi faktörleri, c) Akma sınırındaki uzama için birleşme çizgisi faktörleri, d) Dolgu maddelerinin karışımlarının birleşme çizgisi faktörleri, e) Elastik modül değerleri için birleşme çizgisi faktörü, f) Dolgu maddesi karışımlarının elastik modül faktörleri

Şekil IV.18 : Akma sınırındaki gerilme kuvveti, uzama ve elastik modül için birleşme çizgisi faktörleri karşılaştırılması

IV.4.5. Eğme Kuvvetindeki Değişmeler

Eğme testi için hazırlanan standart test numuneleriyle test gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo IV.6’da verilmektedir.

Tablo IV.6 : Dolgu maddesi ilaveli polipropilenin eğme testi için gerilme kuvveti, uzama ve elastik modül değerleri

	Gerilme Kuvveti (Mpa)	Uzama (%)	Elastik Modülü (Mpa)
Saf PP	41,23	7,6	1203,28
PP + 10K	41,02	7,28	1340,09
PP + 20K	40,69	6,71	1558,05
PP + 30K	37,8	6,27	1644,82
PP + 40K	36,22	5,67	1887,34
PP + 10T	50,39	6,97	1910,01
PP + 20T	53,85	6,03	2388,61
PP + 30T	53,75	5,11	2801,82
PP + 40T	53,31	3,88	3537,13
PP + 10C	39,78	7,61	1255,27
PP + 20C	37,98	6,99	1336,49
PP + 30C	36,57	6,43	1504,25
PP + 40C	39,01	5,58	2017,89
PP + 10K+30T	51,55	3,97	3369,67
PP + 20K+20T	48,23	4,08	3057,32
PP + 30K+10T	44,68	4,36	2694,73
PP + 10K+30C	40,01	4,99	2093,60
PP + 20K+20C	39,35	4,99	2096,35
PP + 30K+10C	38,12	5,02	2109,48
PP + 10C+30T	50,66	4,21	3470,41
PP + 20C+20T	47,36	4,44	3026,31
PP + 30C+10T	44,81	4,63	2586,05

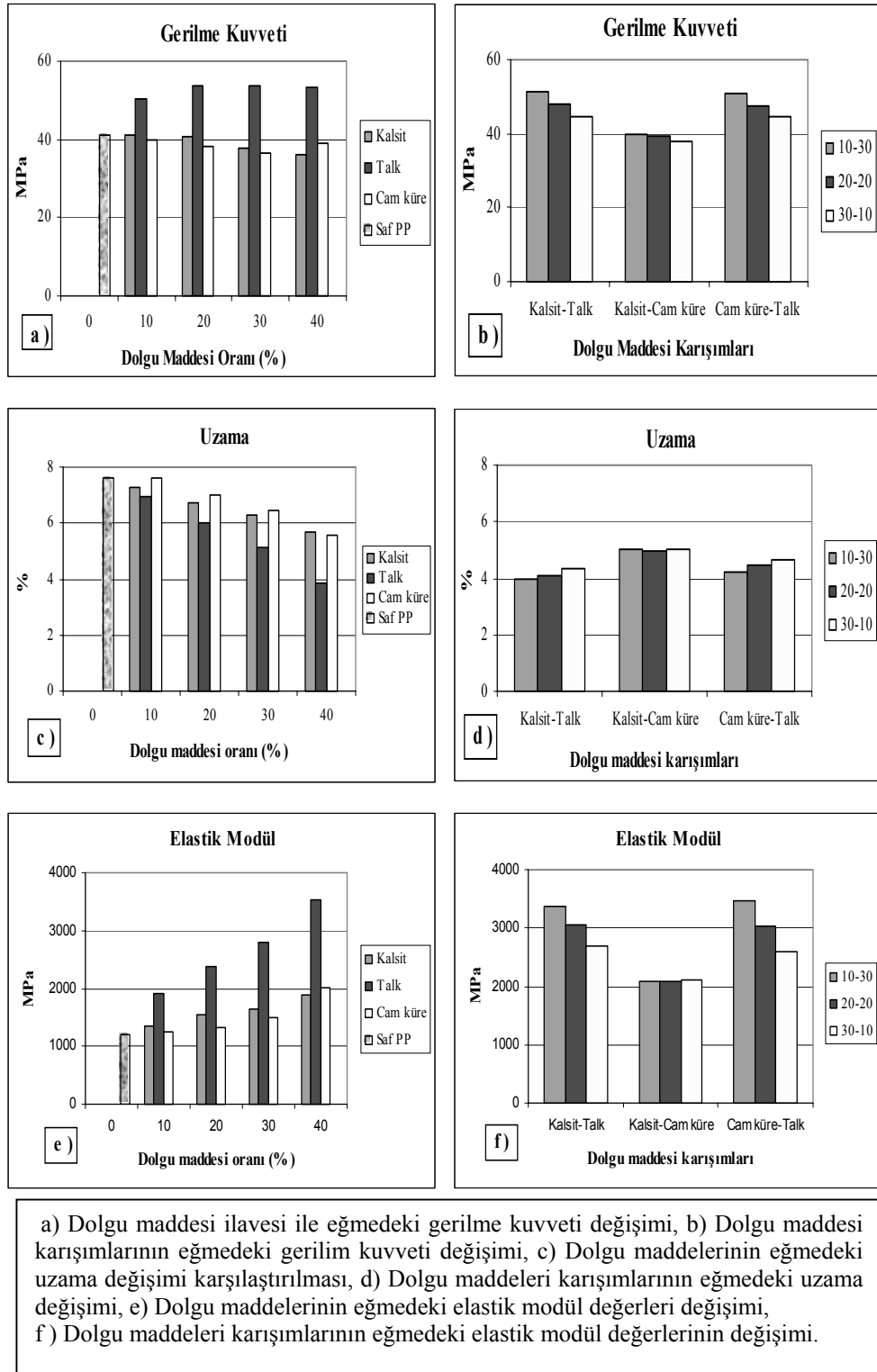
Tablo IV.6’da bulunan sonuçları kullanarak dolgu maddesi ilavesi ile eğme gerilme kuvvetindeki değişim grafikleri çizilmiştir. Grafikleri incelediğimiz zaman polipropilene talk yükleme ile gerilme kuvvetinde çok büyük bir artış meydana gelmiş ve artan dolgu yüzdesi ile de bu artışın devam ettiği görülmektedir. Bunun nedeni, talkın polipropilene karşı daha iyi yapışma özelliğine sahip olması ve parçacık yönlenmesinin uygulanan kuvvet yönüne göre dik olmasından dolayı olabilir. CaCO_3 ve cam küre eklenmesi ile gerilme kuvvetinde düşüşler meydana geldiği görülmüş-

tür. Bunun nedeni de CaCO_3 ve cam kürenin polimer matrisi ile olan zayıf bağlanma özelliğinden kaynaklanabilir.

Dolgu maddelerinin hibrit bileşiklerini incelediğimiz zaman talk içeren karışımın daha yüksek değerlere sahip olduğu görülür. Ayrıca, karışımların içindeki talk yüzdesi arttıkça değerler artmaya devam etmektedir. Bu nedenle, talkın diğer dolgu maddeleri üzerinde baskın bir özelliğe sahip olduğu söylenebilir.

Eğmedeki uzama değerlerini karşılaştırdığımız zaman, üç dolgu maddesinde de düşüşler olduğu görülür. Bunun nedeni, meydana gelen uzamanın dolgu maddesinden değil de polimerden kaynaklanmasıdır. Dolgu maddesi eklenmesi ile karışım içerisindeki polimer miktarı azaldığından uzama değerleri de azalmaktadır. Şekil IV.19.c’de talkın, diğerlerine göre daha düşük değerlere sahip olduğu görülür. Talk’ın plakamsı özelliğinden dolayı kazandığı polimerle yüksek temas özelliğinin uzama değerlerine olan olumsuz etkisinden kaynaklanmaktadır. CaCO_3 ve cam küre’nin PP matrisi ile zayıf tutunma özelliklerinden dolayı azalmalar talka göre daha az gerçekleşmiştir. Dolgu maddelerinin karışımlarından hazırlanan hibrit bileşiklerini karşılaştırsak, talk içeren karışımların diğer karışıma oranla daha düşük değerlere sahip olduğu görülür.

Şekil IV.19.e’deki elastik modül değerlerini incelersek dolgu maddesi ilavesi ile değerlerin arttığı görülür. Bu nedenle, malzeme daha rijit hale gelmektedir. Talk’ın plakamsı şeklinden ve parçacık yönlenmesinden dolayı kazandığı avantajlardan dolayı diğerlerine göre daha yüksek değerlere sahiptir. Dolgu maddesi karışımlarında da aynı durum söz konusudur. Talk içeren karışımlar diğerlerine oranla daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir



Şekil IV.19 : Dolgu maddesi katkı polipropilenin eğme için gerilme kuvveti, uzama ve elastik modül değerlerinin karşılaştırılması

IV.4.6. Darbe Kuvvetindeki Değişmeler

Enjeksiyon kalıplama yöntemiyle hazırlanan standart numunelerle test gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo IV.7’de verilmektedir.

Tablo IV.7 : Dolgu maddesi katkılı polipropilenin darbe kuvveti değerleri

	kJ/m^2		kJ/m^2
Saf PP	2,81	PP + 10K+30T	2,38
PP + 10K	2,77	PP + 20K+20T	2,51
PP + 20K	2,97	PP + 30K+10T	2,59
PP + 30K	3,47	PP + 10K+30C	2,28
PP + 40K	3,64	PP + 20K+20C	2,35
PP + 10T	3,4	PP + 30K+10C	2,56
PP + 20T	3,25	PP + 10C+30T	2,41
PP + 30T	2,92	PP + 20C+20T	2,4
PP + 40T	2,55	PP + 30C+10T	2,35
PP + 10C	2,69		
PP + 20C	2,37		
PP + 30C	2,29		
PP + 40C	2,19		

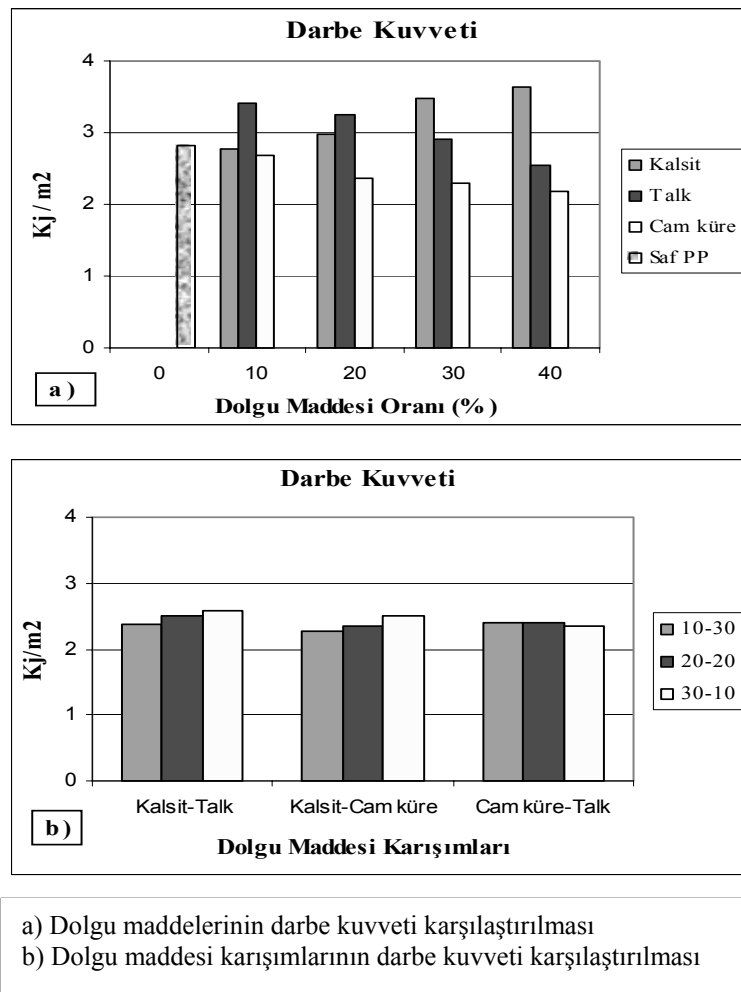
Dolgu maddesi yüzdesine bağlı olarak üç dolgu maddesi de farklı eğilimler göstermektedir. Düşük dolgu yüzdelerinde yüksek değerlere sahip olan talkın, dolgu yüzdesi artmasıyla bu değerlerinde azalmalar meydana gelmiştir. CaCO_3 ’ta ise bu durumun tam tersi meydana gelmektedir. Artan dolgu yüzdeleri ile darbe kuvvetinde artışlar olmuştur. Cam küre eklenmesi azalmaya neden olmuş ve dolgu yüzdesi artışı ile bu azalmalar da devam etmiştir.

Darbe kuvveti dolgu maddesi ve polimer matrisi arasındaki tutunma ile karşılıklı ilişki içindedir. Düşük dolgu maddesi polimer matrisi yapışması daha iyi darbe direncine yol açtığı gözlenmiştir. Bundan dolayı, CaCO_3 ilavesi ile belirgin bir yükseliş meydana geliyor. Talkın polimer matrisin içerisine çok iyi gömülmesinden dolayı polimer matrisi ile talk arasında çok iyi tutunma gerçekleşiyor. Polipropilen tek başına yüksek darbe kuvvetine sahipken, yüksek talk yüklemesi ile polipropilen matrisin miktarı azaldığından dolayı karışımın tokluğunda ve darbe direncinde azalmalar

meydana geliyor. Cam küre ise polipropilen ile düşük bağlanma özelliğine sahip olmasına rağmen, düşük darbe kuvveti değerleri elde edilmiştir. Bunun nedeni cam kürenin büyük parçacık boyutlarına sahip olması ve polimer ile arasında bağlayıcı eksikliğinden olabilir.

Dolgu maddelerini birbirleriyle karşılaştırdığımız zaman iki farklı sonuç elde ederiz. Düşük dolgu yüklemelerinde talk diğer dolgu maddelerine göre daha iyiye, yüksek dolgu yüklemelerinde CaCO_3 daha yüksek değerlere sahip olmaktadır.

Dolgu maddelerinin hibrit bileşiklerini incelediğimizde CaCO_3 -talk karışımının diğer karışımlara oranla daha yüksek değerlere sahip olduğu görülür. Ayrıca yüksek CaCO_3 yüklemesi yapılan karışımlarda daha iyi değerler görülür.



Şekil IV.20 : Dolgu maddesi katkılı polipropilenin darbe kuvvetindeki değişimler

BÖLÜM V

SONUÇLAR

Üç farklı dolgu maddesinin polipropilene çeşitli oranlarda (ağırlık olarak %10, 20, 30 ve 40) eklenmesiyle polipropilenin fiziksel, ısı, morfolojik ve mekanik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Dolgu maddesi olarak talk, CaCO_3 ve cam küre kullanılmıştır.

Talkın plakamsı şeklinden dolayı polipropilen ile iyi yapışma özelliğine sahip olması, akış yönüne paralel yönelmesi ve kristallenmeyi artırması ile kazandığı avantajlardan dolayı polipropilenin gerilme ve eğme dayanımı, elastik modülü, vicat yumuşama sıcaklığı, ısıyla deformasyon sıcaklığı ve kristalinite gibi özelliklerini iyileştirmektedir. Öte taraftan, uzama değerini ve darbe kuvveti özelliklerini de olumsuz olarak etkilemektedir. En önemli özelliği nükleasyon ajanı olarak davranabilmesidir. Birleşme çizgisi varlığında ise akış yönüne dik yönelmesinden dolayı mekanik özellikleri olumsuz olarak etkilenmekte ve gerilme kuvveti ve uzama değerlerinde düşüşlere neden olmaktadır.

CaCO_3 'ın polipropilen ile zayıf bağlanma özelliğinden dolayı kazandığı olumsuz etki neticesinde, dolgu maddesi olarak kullanımı ile polipropilenin gerilme ve eğme kuvvetinde ve uzama yüzdelерinde azalmalara neden olmaktadır. Ancak, vicat yumuşama sıcaklığı, ısıyla deformasyon sıcaklığı ve elastik modül değerinde iyileşmeye neden olmaktadır. CaCO_3 'ın kazandırdığı en belirgin özellik yüksek darbe kuvvetine neden olmasıdır. Birleşme çizgisi varlığı ise mekanik özellikleri etkilememektedir.

Polipropilen ile zayıf bağlanma özelliğine sahip olmasından dolayı, dolgu maddesi olarak cam küre kullanımı ile de CaCO_3 'a benzer sonuçlar gözlenmiştir. Polipropilenin gerilme ve eğme kuvveti, uzama yüzdesi ve darbe özelliklerinde azalmalar meydana gelmektedir. Vicat yumuşama sıcaklığı, elastik modül değerinde ve ısıyla

deformasyon sıcaklığında ise iyileşmeye neden olmaktadır. Polipropilenin erime akış oranını çok fazla miktarda arttırması cam kürenin en belirgin özelliğidir. Birleşme çizgisi varlığıyla CaCO_3 'ta olduğu gibi mekanik özelliklerde değişiklik olmamaktadır.

Dolgu maddelerini birbirleriyle karşılaştırdığımız zaman, talk polipropilenin mekanik, ısı ve fiziksel özelliklerini diğer dolgu maddelerine oranla olumlu yönde etkilemektedir. Ancak, yönelme nedeniyle birleşme çizgisi varlığında mekanik değerlerinde kazandırdığı olumlu etkiler ortadan kalkmaktadır. Buna rağmen, talkın diğer dolgu maddelerine oranla polipropilen için daha iyi bir dolgu maddesi olduğu söylenebilir.

Dolgu maddelerinin ikili karışımlarından oluşan hibrit bileşikler ağırlık olarak %40 oranında sabit tutularak polipropilene ilave edilmiş, fiziksel, ısı, morfolojik ve mekanik özelliklerinin değişimi incelenmiştir. İki farklı dolgu maddesinin eklenmesi ile polipropilenin özelliklerinde bu dolgu maddelerinin avantajlarının birleşmesi ile iyileşmeler oluşmuştur. Hibrit karışımlar sinerjik hibritleşme etkisi sağlayarak daha iyi sonuçların oluşmasına neden olarak daha geniş fiziksel, ısı ve mekanik özelliklere sahip olmamıza olanak sağlamaktadır.

Hibrit karışımları karşılaştırdığımız zaman, kazandırdığı avantajların etkisinden dolayı talk içeren karışımların diğer karışımlara oranla daha iyi sonuçlara sahip olduğu görülmektedir. Talkın CaCO_3 ile birlikte kullanımı durumunda, talkın tek başına polipropilen matrise yüklenmesi ile elde edilen mekanik değerlerinde ufak azalmalar meydana gelirken, daha iyi darbe dayanımına ve daha yüksek BÇF değerine sahip olmaktadır. Bu nedenle, talk/ CaCO_3 hibrit dolgu sisteminin birlikte kullanımı tercih edilmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] Öveçoğlu, L.: “*Metaldışı Mühendislik Malzemeleri ve Üretim Teknikleri*”, İstanbul, (1999).
- [2] Özaltın, E.: “L-Laktik Asit, Glikolik Asit ve 2,2’-Bis (Hidroksimetil Propi-
noik Asit) İçeren Terpolimerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Yüksek
Lisans tezi*, Marmara Üniversitesi, (2003).
- [3] Rauwendaal, C.: “*Handbook of Plastic Materials and Technology*”, (1990),
1191-1192.
- [4] Oral, M.A.; Kotan, F.; Ersoy, O.G.: “Elektrik Süpürgesi için Alternatif Mal-
zeme Tasarımı”, *Bitirme Tezi*, İTÜ, (2004).
- [5] Güven, O.: “Polimerlerin Bazı Termal Özellikleri” *Tumka, Temel ve Uygula-
malı Polimer*, Ankara, (1984), 374-377.
- [6] Baysal, B.: “Polimerizasyon Reaksiyonları”, *Polimer Kimyası*, Ortadoğu
Teknik Üniversitesi, Cilt I, Ankara, (1981), 16-17.
- [7] Dinçer, T.; Aras, L.: “Polimerlerde Mekanik Özellikler ve Karakterizasyo-
nu” *Tumka, Temel ve Uygulamalı Polimer*, Ankara (1984), 288-293, 318-
319.
- [8] Savaşçı, Ö.T.; Uyanık, N.; Akovalı, G.: “*Plastikler ve Plastik Teknolojisi*”,
Pagev Yayınları (2002), 26-27.

- [9] Ersoy, O.G.: “Effect of Inorganic Filler Phase on Final Performance of Binary Immiscible Polypropylene/Polyamide-6 Blend, *MSc. Thesis*, **(2003)**.
- [10] Selden, R.: “Effect of Processing on Weld Line Strength in Five Thermoplastics”, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 37, **(1997)**, 205-218.
- [11] Mielewski, D.F.; Bauer D.R.; Schmitz P.J.; Oene H.V.: “Weld Line Morphology of Injected Molded Polypropylene”, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 38, **(1998)**, 2020-2028.
- [12] Nadkarni, V.M.; Ayodhya, S.R.: “The influence of Knit-Lines on the Tensile Properties of Fiberglass Reinforced Thermoplastics”, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 33, **(1993)**, 358-367
- [13] Fisa, B.; Rahmani, M.: “Weld Line Strength in Injection Molded Glass Fiber - Reinforced Polypropylene”, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 31, **(1991)**, 1330-1336.
- [14] Malguarnera, S.C.; Manisali, A.: “The effects of Processing Parameters on the Tensile Properties of Weld Lines in Injection Molded Thermoplastics”, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 21, **(1981)**, 586-593.
- [15] Hanson, D.: “Propathene”, *Polypropylene Manual*, ICI Chemicals and Polymers Ltd, Wilton, **(1989)**.
- [16] Roff, W. J.; Scott, J. R.: “*Handbook of Common Polymers*”, London, **(1971)**.
- [17] <http://www.dow.com> (Erişim Tarihi: **2004**).
- [18] Hanna, R.D.: “Polypropylene”, *Handbook of Plastic Materials and Technology*, New York, **(1990)**, 433- 456.

- [19] Billmeyer, F.W.: *Text Book of Polymer Science*, New York, (1984).
- [20] Lieberman, R.B.; Barbe, P.C: “Propylene Polymers”, *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, New York, (1990), 914-920.
- [21] Deboest, J.F.: “Reinforced Polypropylene”, *Engineering Plastics*, (1988), 192-193.
- [22] Öksüz, M.: “PP/EVA/CaCO₃ Karma Malzemenin Yapı ve Özelliklerinin İncelenmesi”, Pagev Plastik Dersigi, Kasım-Aralık (2003).
- [23] Hohenberger, W.: “Fillers and Reinforcements”, *Plastic Additivies Handbook*, 5th Edition, (2003), 901-948.
- [24] Katz, H.S.; Milewski, J. V.: “The Selection and Use of Fillers”, *Handbook of Fillers for Plastics*, (1987), 1-7.
- [25] Gachter, R; Müller, H.: “Fillers and Reinforcements”, *Plastic Additivies Handbook*”, 3rd Edition, (1990), 525-555.
- [26] Radosha, J.A.; Trivedi, N.C.: “Talc”, *Handbook of Fillers for Plastics*, (1987), 216-231.
- [27] Gönültaş, S.: “Effects of Fillers on The Mechanical Properties of Injection Molded Polyamide Articles”, *Msc. Thesis*, Bogaziçi Üniversitesi, (2001).
- [28] Radosta, J.A.; Tapper, M.: “Fillers, Talc; *Handbook of Plastic Materials and Technology*”, (1990), 773-779.
- [29] Baker, R.A.; Koller, L.L.; Kummer, P.E.: “CaCO₃”, *Handbook of Fillers for Plastics*, (1987), 119-142.

- [30] Omya, Switzerland: “Physicochemical Aspect of Mineral Components for Plastic Processors”, *Technical Information Plastics*, R1-02, **(2004)**.
- [31] Kummer, E.: “Fillers, Calcium Carbonate”, *Handbook of Plastic Materials and Technology*, **(1990)**, 693-695.
- [32] Sovitec Catophote: “Solid Glass Beads”, *Microperl Product Brochure*, **(2004)**.
- [33] Katz, H.S.: “Solid Spherical Fillers”, *Handbook of Fillers for Plastics*, **(1987)** , 429-436.
- [34] Kummer, P.E.: “*Fillers, Glass Beads, Handbook of Plastic Materials and Technology*”, **(1990)**, 693-695.
- [35] Faulkner, D.L.; Schmidt, L.R.: “Glass Bead-Filled Polypropylene Part:I Rheological and Mechanical Properties”, *Polymer Engineering and Science*, Vol.17, **(1977)**, 657-665.
- [36] Schmidt, L.R.: “Glass Bead - Filled Polypropylene Part:II Mold - Filling Studies During Injection Molding”, *Polymer Engineering and Science*, Vol.17, **(1977)**, 666-670.
- [37] Han, C. D.; Weghe, T.V.D. ; Shete, P.; Haw, J. R.: “Effects of Coupling agents on the Rheological Properties, Processability, and Mechanical Properties of Filled Polypropylene”, *Polymer Engineering and Science*, Vol.21, **(1981)**, 196-203.
- [38] Mitsuishi, K ; Kodama, S.; Kawasaki, H. : “Mechanical Properties Filled with Calcium Carbonate”, *Polymer Engineering and Science*, Vol.25, **(1985)**, 1059-1073.

- [39] Stricker, F.; Bruch, M.; Mülhaupt, R.: “Mechanical and Thermal Properties of Syndiotactic Polypropylene Filled with Glass Beads and Talcum”, *Polymer*, Vol.28, (1997), 5347-5353.
- [40] Liang, J.Z.; Li, R.K.Y.: “Brittle - Ductile Transition in Polypropylene Filled with Glass Beads”, *Polymer*, Vol.40, (1999), 3191-3195.
- [41] Demjen, Z.; Pukanszky, B.; Nagy Jr.J.: “Possible Coupling Reactions of Functional Silanes and Polypropylene”, *Polymer*, Vol.40, (1999), 1763-1773.
- [42] Qiu, W.; Mai, K.; Zeng, H.: “Effect of Silane-Grafted Polypropylene on the Mechanical properties and crystallization Behavior of talc/Polypropylene Composites”, *Journal of Applied polymer Science*, Vol.77, (2000), 2974-2977.
- [43] Ferrage, E.; Martin, F.; Boudet, A.; Petit, S.: “Talc as Nucleating Agent of Polypropylene : Morphology Induced by Lamellar Particles Addition and Interface Mineral-Matrix Modelization”, *Journal of Material Science*, Vol.37, (2002), 1561-1573.
- [44] Leong, Y.W.; Bahar, M.B.A.; Ishak, Z.A.M.; Ariffin, A.; Pukanszky, B.: “Comparison of the Mechanical Properties and Interfacial Interactions Between Talc Kaolin, and Calcium Carbonate Filled Polypropylene Composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.91, (2004), 3315-3326.
- [45] Leong, Y.W.; Ishak, Z.A.M; Ariffin, A : “Mechanical and Thermal Properties of Talcum and Calcium Carbonate Filled Polypropylene Hybrid Composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.91, (2004), 3327-3336.

- [46] Leong, Y.W.; Bahar, M.B.A.; Ishak, Z.A.M.; Ariffin, A; “Characterization of Talc/Calcium Carbonate Filled Polypropylene Hybrid Composites Weathered in a Natural Environment”, *Polymer Degredation and Stability*, Vol.83, **(2004)**, 411-422.
- [47] ISO 3451-1, “Plastics – Determination of Ash – Part 1, General Methods”, *International Standart Organization*, **(1981)**.
- [48] ISO 1133, “Plastics–Determination of The Melt Flow Rate of Thermoplastics”, *International Standart Organization*, **(1981)**.
- [49] ISO 1183, “Plastics – Methods for Determining The Density and Relative Density of Non-Cellular Plastics”, *International Standart Organization*, **(1987)**.
- [50] ISO 868, “Plastics and Ebonite– Determination of Indentation Hardness by means of Durometer (Shore Hardness)”, *International Standart Organization*, **(1985)**.
- [51] ISO 306, “Plastics–Termoplastic Material– Determination of Vicat Softening Temperature”, *International Standart Organization*, **(1987)**.
- [52] ISO 75, “Plastics and Ebonite – Determination of Temperature of Deflection Under Load”, *International Standart Organization*, **(1987)**.
- [53] ISO 3146, “Plastics - Determination of Melting Behaviour (Melting Temperature or Melting Range) of Semi Crystalline, Section Three:Method C, Thermal analysis”, *International Standart Organization*, **(1985)**.
- [54] ISO/R 527, “Plastics – Determination of Tensile Properties”, *International Standart Organization*, **(1996)**.

- [55] Kim S. G.; N. P. Suh: "Performance Predicted of Weld Line Structure in Amorphous Polymers", *Polymer Engineering and Science*, Vol. 26, **(1986)**, 1200-1207 .
- [56] ISO 178, "Plastics—Determination of Flexural Properties of Rigid Plastics", *International Standard Organization*, **(1975)**.
- [57] ISO 180, "Plastics—Determination of Izod Impact Strength of Rigid Plastics", *International Standard Organization*, **(1982)**.
- [58] Ersoy, O.G.; Nugay, N.: "A new Approach to Increase Weld Line Strength of Incompatible Polymer blend Composites. Selective filler Addition", *Polymer*, Vol.45, **(2004)**, 1243-1252.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Ankara’da doğdum. İlk, orta ve lise eğitimimi Ankara’da tamamladım. 1995 yılında Keçiören Lisesinden mezun olduktan sonra Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümünde başladığım üniversite yaşamıma, 1997 yılından itibaren Boğaziçi Üniversitesi Fen. Fak. Kimya bölümünde devam ederek, lisans eğitimimi 2003 yılında tamamladım. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya anabilim dalı Organik Kimya programında yüksek lisans eğitimime devam etmekteyim.