

39624

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

39624

**POLİPROPİLENİN DARBE MUKAVEMETİ ÜZERİNE
KALSİYUM KARBONAT VE TAVLAMANIN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Müh. Bülent ÇALIŞKAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 10 Haziran 1994

Tezin Savunulduğu Tarih : 30 Haziran 1994

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Selma AKKURT

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Selahattin ANIK

Doç.Dr. Adnan DİKİCİOĞLU

F.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU

DONÜMANTASYON MERKEZİ

HAZİRAN 1994

ÖNSÖZ

Plastik malzemeler son yarım yüzyıl içerisinde büyük bir gelişme göstererek günümüzde her alanda giderek artan oranda kullanılmaktadır. Bu hızlı gelişmenin en önemli nedenleri plastiklerin nispeten ucuz, kolay işlenebilir, hafif, yalıtkan ve yüksek kimyasal dirence sahip olmalarıdır. Ayrıca bu malzemeleri çeşitli liflerle karıştırarak ve diğer plastiklerle alaşımlandırarak mekanik ve fiziksel özellikleri fevkalade iyileştirmek mümkün olmaktadır.

Diğer malzemelere nazaran çeşitli üstünlüklere sahip plastik malzemelerin en bilinenlerinden biri de bir termoplastik homopolimeri olan polipropilendir. Bu malzemeyi diğer plastiklerle kopolimerize ederek veya alaşımlandırarak çok değişik ihtiyaçlara cevap verecek şekilde geliştirmek mümkündür.

Bu yüksek lisans tezinde başta darbe mukavemeti olmak üzere, polipropilenin mekanik özellikleri araştırılmış, ısıtılma ve kalsiyum karbonat (CaCO_3) katkısına bağlı olarak darbe mukavemetinin değişimi incelenmiştir.

Tezi hazırlamam sırasında çalışmalarına destek olan sayın hocam Doç. Dr. Selma Akkurt, Plastaş Plastik Sanayi ve Ticaret A.Ş. ile Teknopolimer Mühendislik Plastikleri Sanayi ve Ticaret A.Ş. çalışanlarına teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

İstanbul, 13 Haziran 1994

Müh. Bülent Çalışkan

İÇİNDEKİLER

NOTASYON LİSTESİ.....	IV
ŞEKİL LİSTESİ.....	V
TABLO LİSTESİ.....	VI
ÖZET.....	VII
SUMMARY.....	VIII
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. POLİPROPİLEN.....	2
2.1. Polipropilenin Polimer Yapısı	2
2.2. Polipropilen Türleri ve Alaşımları	4
2.3. Mekanik ve Fiziksel Özellikler.....	5
2.3.1. Darbe Özellikleri.....	5
2.3.2. Çekme Özellikleri.....	6
2.3.3. Sürünme.....	7
2.3.4. Yorulma.....	7
2.4. Kimyasal Özellikler.....	8
2.5. İmalat Yöntemi.....	9
2.6. Kullanım Alanları.....	10
2.7. Polipropilen ile Daha Önce Yapılan Çalışmaların Değerlendirilmesi.....	10
BÖLÜM 3. DENEY DÜZENİ VE YÖNTEMİ.....	13
3.1. Deneyin Yapılması.....	13
3.2. Deneyde Kullanılan Malzemeler.....	13
3.3. Numunelerin Hazırlanması ve Tanıtılması.....	13
3.4. Charpy Darbe Deneyi ve Erime Akış Hızı Ölçümü.....	15
BÖLÜM 4. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRMESİ.....	17
SONUÇLAR.....	20
KAYNAKLAR.....	27
ÖZGEÇMİŞ.....	29

NOTASYON LİSTESİ

I	Darbe mukavemeti
E	Kırılma enerjisi
f	Numune kalınlığı
b	Numune genişliği
s	Çentik derinliği



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2-1: Polipropilenin düşük sıcaklıklardaki çekme gerilmesi - şekil değiştirme eğrisi (s.6)

Şekil 2-2: Monofilament polipropilenin sürünme davranışı çeşitli sıcaklık ve gerilmelerde zamanın fonksiyonu olarak şekil değiştirme ile ifade edilmiştir (s.7)

Şekil 2-3: Polipropilenin yorulma dayanımı gerilme ve çevrim sayısına göre ifade edilmiştir(s.8)

Şekil 3-1: Numunelerin boyutları(s.14)

Şekil 4-1:Enjeksiyonluk polipropilenin tavlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak darbe mukavemetinin değişimi(s.24)

Şekil 4-2:%20 kalsiyum karbonat katkılı polipropilenin tavlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak darbe mukavemetinin değişimi(s.24)

Şekil 4-3:%10 kalsiyum karbonat katkılı polipropilenin tavlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak darbe mukavemetinin değişimi(s.25)

Şekil 4-4:Enjeksiyonluk katkısız polipropilen ,%10ve %20 kalsiyum karbonat katkılı polipropilenin 115 °C tavlama sıcaklığında tavlama sürelerine bağlı olarak darbe dayanımının değişimi(s.26)

TABLO LİSTESİ

Tablo 2-1:Polipropilenin bazı fiziksel özellikleri(s.8)

Tablo 4-1:Test edilen polipropilen numunelerinin kırılma enerjileri farklı sıcaklık ve sürelerde joule olarak verilmiştir(s.23)



ÖZET

Bu çalışmada ; polipropilen plastik malzemeleri ile ilgili yapısal, fiziksel, kimyasal özelliklerle imalat ve kullanım alanlarında bilgiler verilmiştir.

Isıl işlemin ve CaCO_3 'ın, enjeksiyonluk, ağırlıkça %10 ve %20 CaCO_3 katkı olmak üzere üç tip homopolimer polipropilenin darbe mukavemeti üzerine etkisi incelendi. 115 ve 125 °C 'de 1, 4, 6 ve 15 saat tavlanan numunelerin darbe dayanımı oda sıcaklığında test edildi.

Tavlınmamış numunelerle oda sıcaklığında yapılan deneylerde CaCO_3 'ın polipropilenin darbe dayanımını arttırdığı gözlemlendi. Bu artış %10 CaCO_3 katkı polipropilende %20 katkı polipropilene nazaran daha fazlaydı. CaCO_3 'ın polipropilenin darbe mukavemetini arttırması CaCO_3 dolgusu ve polipropilen matris arasında oluşan ara faza ve malzemenin kristalinite derecesinin düşmesine bağlanmıştır.

Tavlınmış numunelerle oda sıcaklığında yapılan deneylerde enjeksiyonluk polipropilenin darbe dayanımı tavlama sıcaklığına ve belli bir tavlama süresine bağlı olarak azaldı. %10 CaCO_3 katkı polipropilenin darbe mukavemeti ise enjeksiyonluk polipropilene göre ters bir davranış sergileyerek tavlama sıcaklığı ve belli bir tavlama süresine bağlı olarak arttı. %20 CaCO_3 katkı polipropilenin darbe dayanımı ise tavlama sıcaklığı ve süresinden etkilenmedi. Enjeksiyonluk polipropilenin darbe mukavemetindeki bu düşüş malzemenin kristalinite derecesinin artmasına, %10 CaCO_3 katkı polipropilenin darbe dayanımındaki artış ise oluşan arafazın kalınlığının tavlama ile birlikte artmasına bağlı olarak izah edilmeye çalışılmıştır.

SUMMARY

Effect of Annealing and Calcium Carbonate Filler on the Impact Strength of Polypropylene.

Plastics are relatively large volume structural materials comparable in importance to metals. Wide spread use and rapid growth of plastics in the recent fifty years result largely from cheapness, lightness, processibility and high chemical resistance that they have. Mechanical properties can be improved especially when they are alloyed with other plastics or materials.

Polypropylene is a homopolymer of propylene whose sales have grown over the years to become one of the largest engineering thermoplastic in the world.

Polypropylene is manufactured by the polymerization of high-purity propylene, using Natta-Ziegler catalysts that connects the monomer units head-to-tail with very high reliability.

Polypropylene molecules can be divided into three groups according to their stereospecificity.

1. Atactic polypropylene where methyl groups in the chain are specially arranged in an irregular, completely random manner.
2. Syndiotactic polypropylene where the structure is spatially ordered methyl groups all occur one side of the main hydrocarbon chain.
3. Isotactic polypropylene where the methyl groups alternate from side to side of the plane of the carbon chain.

Polypropylene is a partially crystalline plastic so it contains amorphous and crystalline parts. Amorphous parts increase the impact strength of polymer owing to their mobility. Typical samples of commercial polypropylene must contain 93% isotactic molecules.

Polypropylene has a number desirable properties that make it a versatile material among modern thermoplastic polymers. It exhibits

high yield strength, high heat distortion temperature and good surface hardness. It is essentially unaffected by most chemicals at or near ambient temperature and does not stress crack.

The poor impact strength and some mechanical properties of polypropylene can be improved by controlling its molecular weight. Polypropylene with high molecular weight exhibits better impact strength, resistance to creep, surface hardness and brittle point.

The properties of polypropylene resins may be broadened with more monomers during polymerization or by blending with other plastics.

A useful feature of polypropylene resin is its ability to be alloyed with variety of polymers. Most common alloys are PP/PE alloys which have improved impact strength and brittle temperature than polypropylene homopolymer. However, the disadvantage of these alloys is to exhibit poor tensile strength.

Some fillers can be blended into polypropylene polymers to prevent degradation during processing and increase productivity and some mechanical properties. The most common additives that are used for filling are talk, calcium carbonate (CaCO_3) glass fiber and magnesium hidroxide (MgOH_2).

Polypropylene is highly resistant to chemicals. It dissolves in high boiling aliphatic and aromatic hydrocarbons at high temperatures. It is attacked by oxidizing agents, such as sulfuric acids and nitric acid. Polypropylene, containing bonded hydrogen atoms and tertiary carbon atoms in its chain, reacts with oxygen in several ways, causing the chain to break and the polymer become brittle. This action is promoted by high temperatures, light or mechanical stress. Stabilizers are added for protection.

Polypropylene is a typical thermoplastic whose flow behavior is above the melting point. A large variety of processing options are available, including injection moulding, extrusion and blow moulding.

Injection pressures of polypropylene are between 45 and 105 MPa and typical clamping forces are 28-35 MPa. Polypropylene is sensitive to failure at notches so smooth radius are recommended at all sharp angles and corners in injection moulding. Polypropylene is extruded into sheet stamping and also into pipes and profiles. High molecular weight, low melt flow materials used in extrusion moulding. Extruders with length-diameter ratios (24 : 1 or 30 : 1) provide the required melt strength. Low melt

flow copolymers are used in blow moulding for hot fill and have good contact clarity.

Polypropylene has various excellent properties as a general purpose resin, such as thermal resistance rigidity and chemical resistance. However, its greatest disadvantage is its low impact strength. In many of previous studies this property of polypropylene was investigated.

In this study effect of annealing and CaCO_3 filler on the impact strength of polypropylene was investigated.

For this purpose three grades of polypropylene were selected. Polypropylene resins used were homopolymer polypropylene for injection moulding (Novolen 1100 N made by Basf), 10wt% CaCO_3 -filled polypropylene (MNF 10 made by Teknopolimer) and 20wt% CaCO_3 -filled polypropylene (MNF 20 made by Teknopolimer). MNF 10 and MNF 20 polypropylenes were produced by adding CaCO_3 into Navolen 1100 N on an extruder with two-roll mill at 190 °C. The injection moulded specimens were prepared at a softening temperature about 220 °C.

The dimensions of the specimens were 130 mm length, 12,7 mm width and 3,43 mm thickness. All specimens were centrally single edge notched. The depth of the notch was 2,54 mm with an angle of 45° and radius of 0,25 mm.

The impact strength of the specimens were tested with a ceast 6545/000 pendulum impact tester by Charpy impact test method according to ASTM-D256. For all specimens 1 joule hammer were used. Melt flow index was measured at 230 °C under a 2,16 kg load according to ASTM-D1238 by a ceast S.P.A. Turin I. equipment.

The three grades of polypropylene were annealed at 115 °C and 125 °C for 1 hour, 4 hours, 6 hours and 15 hours. By that heat treatment each polypropylene grade had eight annealed and one unannealed kinds of specimens. The specimens were tested at room temperature. From each annealed and unannealed kinds of specimens 5 or 7 specimens were tested to have the average impact energy.

Impact strength values were shown versus annealing time and annealing temperatures in figures.

In general, impact strengths of 10 and 20 % CaCO_3 filled polypropylene was 1,55 and 1,1 times higher respectively than impact strength of polypropylene for injection moulding when it

was measured at room temperature. From these results, it can be seen that CaCO_3 filler has a significant effect on impact strength of polypropylene.

Impact strength of polypropylene for injection moulding decreased by annealing until the equilibrium state. The impact strength of the specimens annealed at 125°C decreased more sharply in comparison with the specimens annealed at 115°C . Impact strength reached the equilibrium state in 4 hours by annealing at each temperature of 115°C and 125°C .

10% CaCO_3 filled polypropylene has the highest impact strength among these three grades of polypropylene. In contrast to decrease in impact strength of polypropylene for injection moulding by annealing, annealing of 10% CaCO_3 filled polypropylene improved impact strength. Impact strength was saturated in 4 hours of annealing like polypropylene for injection moulding and the specimens annealed at 125°C had higher strength than ones annealed at 115°C . The specimens annealed at 125°C for 4 hours showed about 19% impact strength increase in comparison with the ones unannealed.

It can be shown from figure 4.2 that impact strength values of 20% CaCO_3 filled polypropylene in comparison with 10% CaCO_3 filled polypropylene may be ascribed the agglomeration tendency of the CaCO_3 particles. Added to this, in CaCO_3 filled polypropylene an interphase layer is formed between the filler surface and polymer matrix by the adsorption of amorphous polymer chains to the filler surface. Impact strength of CaCO_3 filled polypropylene recovers due to forming the interphase. The increase in impact strength of CaCO_3 filled polypropylene is dependent of the thickness volume of interphase and the dispersity of CaCO_3 filler. The higher the dispersity and the greater volume or thickness of interphase means the increased impact strength. Because of these, impact strength of 10% CaCO_3 filled polypropylene has greater than 20% CaCO_3 filled polypropylene.

Annealing decreased impact strength of polypropylene for injection moulding and its effect was significant at higher annealing temperature. The fracture mechanism of polypropylene for injection moulding is closely related to crystallinity and lamella thickness. Recrystallization, migration of amorphous polypropylene and increase of lamella thickness occur in the crystalline areas of polypropylene for injection moulding within 4 hours by annealing. Recrystallization and enhancement of lamella thickness increase

hardness brittleness of polypropylene but migration of amorphous polypropylene contributes to a decrease in brittle temperature (T_b)

10% CaCO_3 filled polypropylene showed an increase in its impact strength by annealing in contrast to polypropylene for injection moulding. This increase can be attributed to morphological changes in the continuous polypropylene phase and interphase between polymer matrix and CaCO_3 filler. The migration of amorphous polypropylene segments from the crystallizing part of polypropylene during annealing will increase the thickness of interphase between polymer matrix and CaCO_3 filler. Transfer of Amorphous Segments directs to the CaCO_3 filler surface where cohesion energy becomes greater than the adhesion energy.

Annealing had no effect on impact strength of 20% CaCO_3 filled polypropylene since the thickness and the amount of volume of interphase between polymer matrix and filler are small.

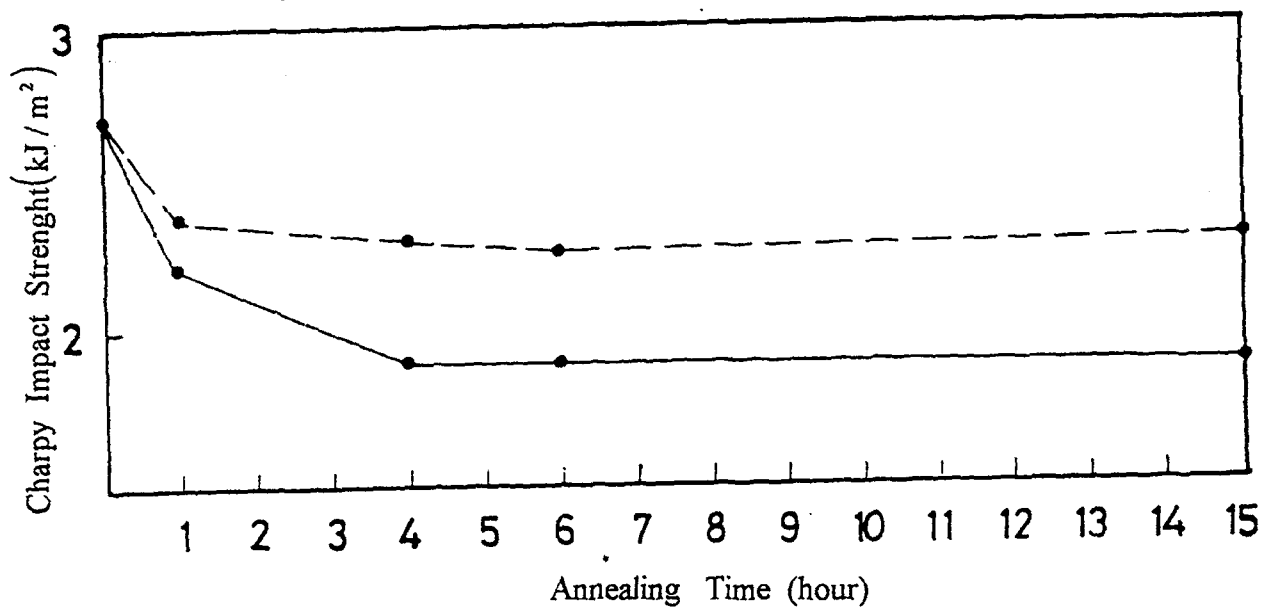


Figure S-1 Effect of annealing time and temperature on the impact strength of PP for injection moulding. (---): Annealed at 115 °C, (—): Annealed at 125 °C.

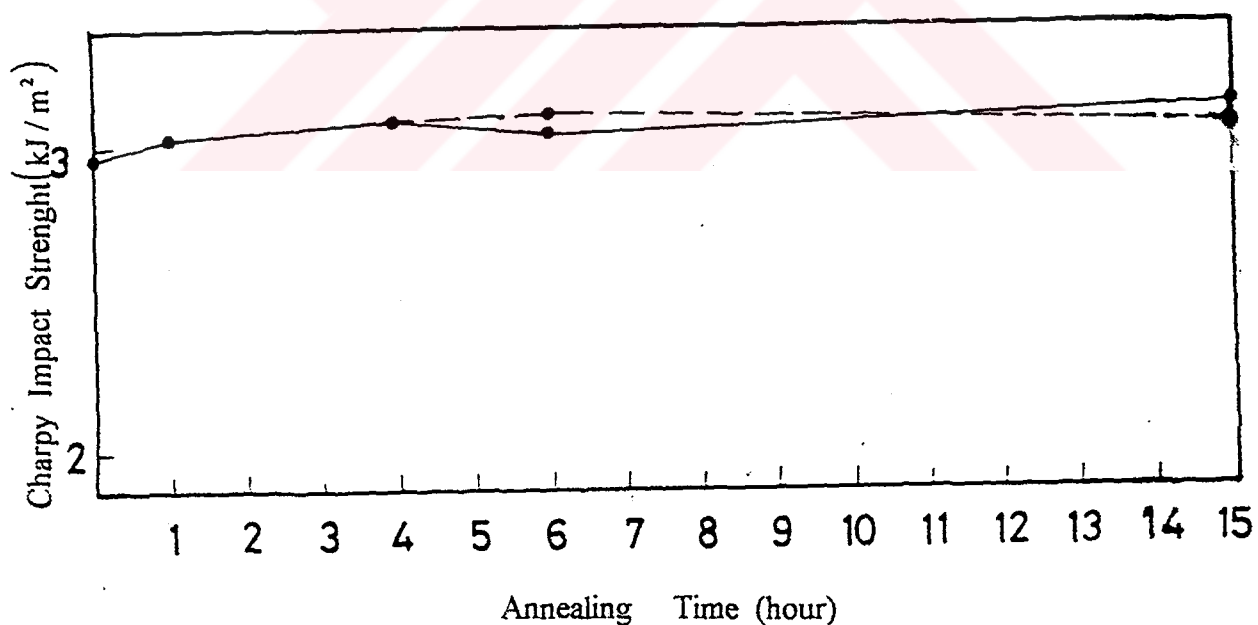


Figure S-2. Effect of annealing time and temperature on impact strength of %20 CaCO₃ filled PP. (---): Annealed at 115 °C, (—): Annealed at 125 °C.

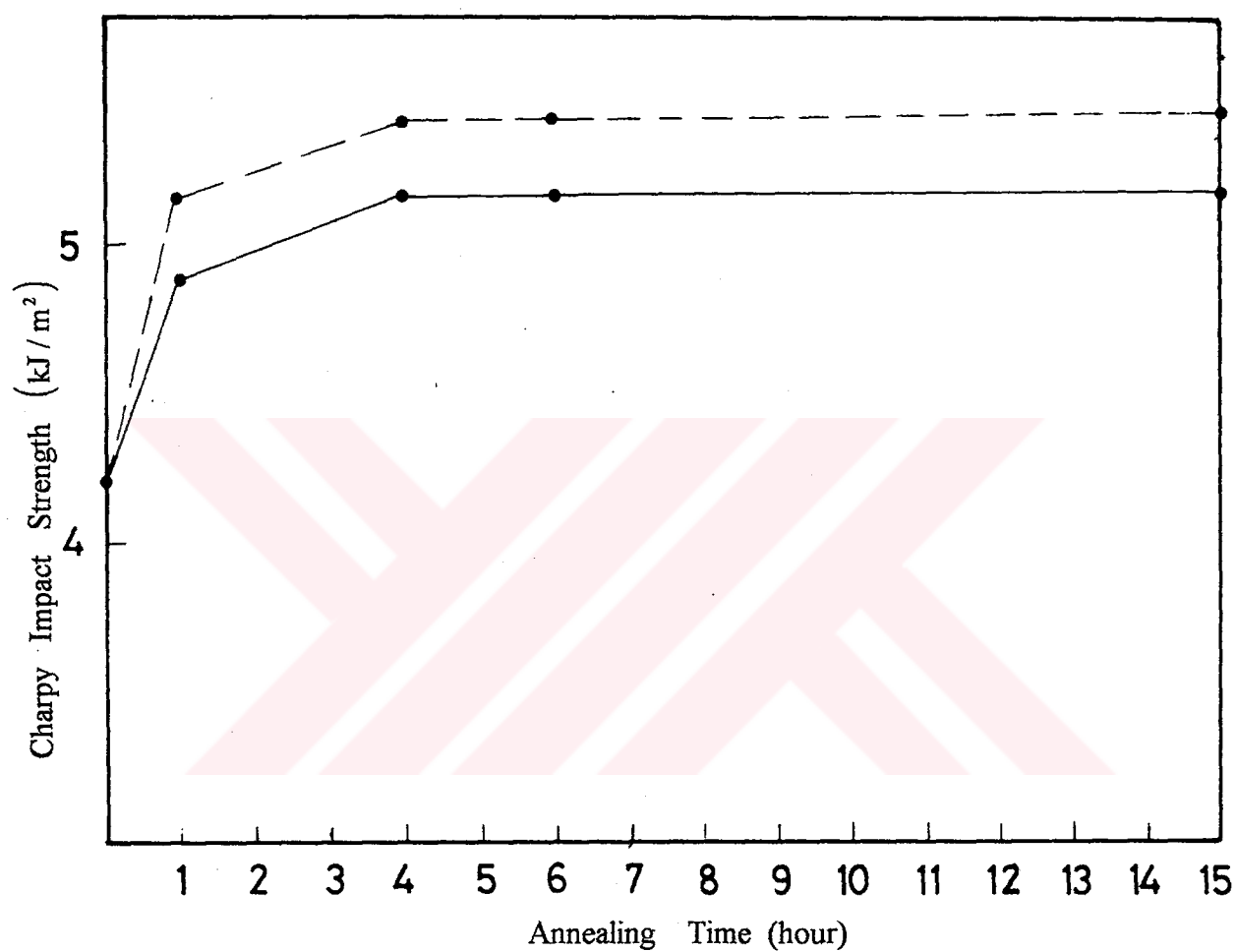


Figure S-3. Effect of annealing time and temperature on impact strength of %10 CaCO₃ filled PP. (---) : annealed at 115 °C, (—) : annealed at 125 °C.

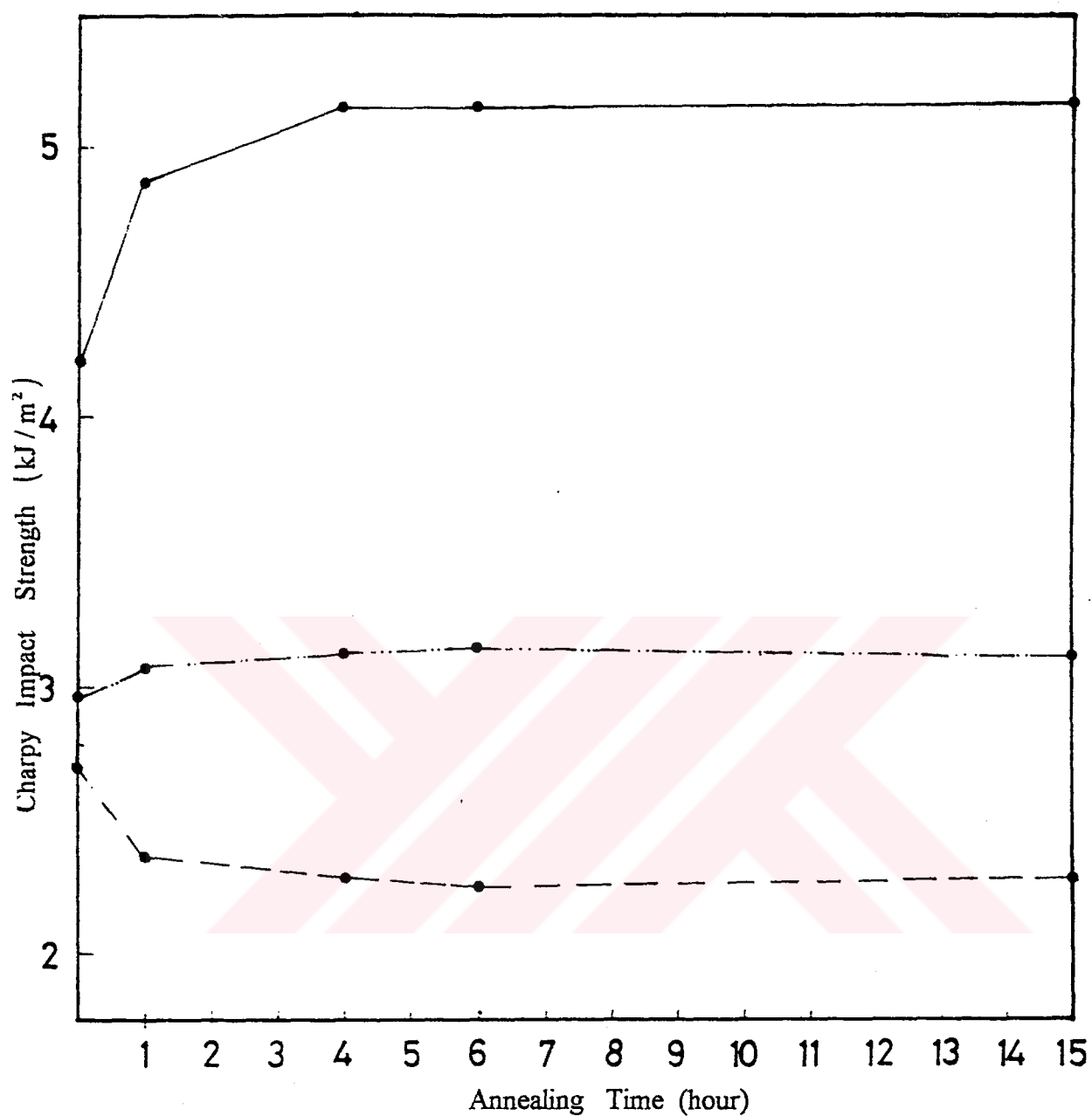


Figure S-4. Effect of annealing at 115°C and annealing time on the impact strength of polypropylene. (—) : 10 % CaCO_3 filled PP, (-.-.-) : 20 % CaCO_3 filled PP, (- - -) : PP for injection moulding.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Polimer olarak bilinen plastik malzemeler karbon elementinin metal olmayan elementlerle meydana getirdiği büyük moleküllü organik bileşiklerdir. Plastik malzemeler işleme esasına göre, ısı ve basıncın etkisi ile yumuşayan ve akan termoplastikler ile ısı etkisi ile sertleşen termosetler olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır.

Günümüzde plastik malzemelerin kullanımı sahip oldukları bir takım ek özelliklerden dolayı giderek artmaktadır. Plastiklerin kullanımı ile en karmaşık şekilli parçaları bile en düşük birim maliyete sahip olacak şekilde üretmek mümkün olmaktadır.

Plastik malzemelerin bu denli yoğun kullanımının başlıca nedeni diğer malzemelere kıyasla sahip oldukları bir takım üstünlüklerdir. Bu üstünlükleri ucuzluk, kolay işlenebilirlik, hafiflik, pasla, çürümeye ve korozyona karşı dayanıklılık, elektriksel bakımdan yalıtkanlık şeklinde sıralamak mümkündür.

Bu gibi üstün özelliklerinin yanında plastiklerin bazı sakıncalı özellikleri de vardır. Plastik malzemelerin dayanımları genelde düşüktür. Açık havada ve gün ışığında ultraviyole ışınlarının zararlı etkilerinden dolayı kırılgan hale gelebilirler. Boyutsal olarak kararsızlıkları vardır, çarpılabilir, çekebilirler. Plastiklerin bu sakıncalı özelliklerini bazı katkı malzemeleri kullanarak bir ölçüde gidermek mümkündür.

Bu çalışmada polipropilenin darbe mukavemeti üzerine tavlamanın ve CaCO_3 'ın etkileri incelenmiştir. Bu amaçla enjeksiyonluk, %10 ve %20 CaCO_3 katkılı olmak üzere üç tip homopolimer polipropilen seçilmiştir. Bu malzemeler 115 ve 125 °C'de 1, 4, 6 ve 15 saat tavlamadan sonra oda sıcaklığında Charpy darbe deneyine tabi tutulmuştur.

BÖLÜM 2. POLİPROPİLEN

Polipropilen ticari olarak 1958 'de geliştirilmiştir. Polipropilen de polietilen gibi bir poliolefindir. Türkiye 'de ve dünyada önemli bir mühendislik termoplastığı olan polipropilenin kullanımı giderek artmaktadır. Sadece Türkiye 'de 1987 yılında 76.000 ton polipropilen kullanılmış olup, bu rakamın 1994 yılında 149.000, 2000 yılında ise 222.000 tona ulaşacağı tahmin edilmektedir. [1]

Polipropilenin polimeri birim hacime düşen maliyet açısından en ucuz termoplastiktir. Buna ek olarak her türlü plastik işleme tekniğinin polipropilene kolayca uygulanabilmesi onu istenilen özellikleri karşılayarak en geniş seçim olanakları sunabilecek mühendislik malzemelerinden biri haline getirmiştir.

2.1. Polipropilen Polimerinin Yapısı

Polipropilen, propilen monomerlerinin polimerizasyon yoluyla birbirleri ile birleşip çok uzun zincir şeklinde makromoleküllerin oluşmasıyla elde edilmektedir. Yüksek saflıktaki propilen gazı katalizörler yardımı ve ağır basınç reaktörlerinin de devreye girmesi ile polimerizasyona uğramaktadır. Bir polipropilen molekülü yaklaşık 10.000-20.000 monomer ihtiva etmektedir.

Polipropilen monomeri 800 °C 'ın üzerindeki sıcaklıklarda doğal gaz yada hafif petrol türevlerinden elde edilir. Polipropilenin polimerizasyonu Ziegler-Natta katalizine göre monomerlerin baş kuyruk olarak birleştirilmesi şeklinde yapılır. Bu yöntemle göre yüksek oranda saflaştırılmış monomer sıvı halde ve düşük bir basınçta çözücü eleman olarak %90 nafta ve kataliz elemanı olarak %10 oranında titanyum tetraklorid ve trietilalüminyum içeren süspansiyonun içerisine katılır. Bu iki kataliz elemanı nafta içerisinde reaksiyona girer. İstenirse üçüncü bir kataliz elemanı olarak hidrojen molekül ağırlığını kontrol etmek amacı ile süspansiyonun içerisine eklenir. Polimerizasyon 30-100 °C 'de ve

0,5-1,5 MPa arasındaki basınçlarda meydana gelir. 60 °C 'de reaksiyon sıcaklığı ve 8 saat reaksiyon süresi sonucunda %80-85 polimer dönüşümü sağlanır. İşlemin tamamlanmasından sonra çözücü uzaklaştırılır, elde edilen polimer yıkanır ve 80 °C 'de kurutulur. [2]

Polipropilen molekülleri stereo yapılarına göre üçe ayrılırlar.

1. Ataktik polipropilen. Polimer zincirinin üzerindeki metil grubunun yeri herhangi bir düzen takip etmez.
2. Sindiotaktik polipropilen. Metil grubu düzenli olarak zincirin her iki tarafında da yer alır.
3. İzotaktik polipropilen. Metil grubu her iki karbondan bir olmak üzere aynı yönde polimer zincirine eklenmiştir.

İzotaktik yapıya sahip moleküller birbiri üzerine sıkı bir şekilde dizilebilirler. Bu da polimerin kristal bir yapıya sahip olmasını sağlar. Bir homopolimerde aranan özellikler onun en az %93 izotaktik molekül ihtiva etmesi ile sağlanır. Zaman zaman izotaktik polipropilen molekül zinciri boyunca da ataktik kısımlara rastlanabilir. Bu nedenle polipropilen kısmi kristalin bir plastik olarak kabul edilir. İzotaktik polipropilenin kristalite oranı oldukça yüksek olup %60-70 civarındadır.

Kristalite oranının plastiğin sertliği üzerinde etkisi vardır. Bu oran yükseldikçe sertlik de artar. Amorf kısımlar ise moleküllere hareketlilik ve dolayısı ile plastiklere yumuşaklık ve esneklik özelliklerini kazandırır.

Kristal bağları çok kuvvetli olan polipropilen, bu sayede donma noktasının üstündeki ve erime noktasının altındaki sıcaklıklarda oldukça serttir.

Polipropilenin mekanik özellikleri molekül ağırlığı ile yakından ilgilidir. Düşük molekül ağırlığına sahip polipropilen daha kolay işlenir. Buna karşın yüksek molekül ağırlığına sahip polipropilenin

darbe dayanımı, sürünmeye karşı direnci ve kırılma noktası daha yüksektir. [3]

2.2. Polipropilen Türleri ve Alaşımları

Polipropilen esası reçinelerin özellikleri polimerizasyon esnasında katılan diğer monomerler, kimyasal katkılar veya başka bir plastikle alaşımlandırılarak daha da genişletilebilir.

Polipropilen reçineleri mekanik özellikleri iyileştirmek amacı ile kopolimerizasyon işlemi ile bir başka monomerle kopolimerize edilebilir, başka bir polimerle alaşımlandırılabilir. Termal dayanımı, ısıl dayanımı ve ultraviyole dayanımı arttırmak amacı ile çeşitli dolgu malzemeleri ile katkılandırılabilir.

Polipropilenin molekül ağırlığı ayarlanarak düşük sıcaklıklardaki kırılma dayanımı artırılabilir. Molekül ağırlığının artması, polimerin yüzey sertliğini azaltır, ağırlığını, darbe mukavemetini ve sürünmeye karşı direncini artırır.

Polipropilenin etilenle kopolimerize edilmesi malzemenin darbe dayanımını (özellikle düşük sıcaklıkta) homopolimere nazaran önemli ölçüde artırır. Etilen miktarı arttıkça darbe dayanımı da artar.

Polipropilen reçinelerinin diğer bir faydalı özelliği de standart polipropilen reçinelerinin geleneksel özelliklerinin ötesinde performans sunabilen alaşımlar oluşturan çeşitli polimerlerle alaşımlandırılabilirliğidir. En çok kullanılan Polipropilen (PP) / Polietilen (PE) alaşımlarının darbe mukavemeti polipropilene kıyasla oldukça yüksektir. Aynı zamanda bu alaşımların gevrek kopma sıcaklığında (T_b) oldukça iyidir. Fakat PP / PE alaşımlarının çekme gerilmesinde polipropilen homopolimerine nazaran bir düşüş görülmektedir.

Polipropilenin işleme sırasında sorun yaratabilecek iki önemli özelliği vardır. Birincisi, molekül yapısındaki tersiyer karbon atomu yüzünden, yüksek sıcaklıklarda kolayca oksitlenebilmesidir. Diğeri de enjeksiyonda çekmeye uğramasıdır. Polipropilenin enjeksiyon çekmesi %1,5-3 civarındadır. Bu çekme akış yönünde %1 daha fazladır. Bu

nedenle yüksek boyut stabilitesinin gerektiği büyük parçaların çalışmasında güçlükler doğabilir. [4]

Bu güçlükler, polipropilene bazı katkıları karıştırılarak azaltılabilir. Başlıcaları talk, cam elyafı, amiyant elyafı, kalsiyum karbonat (CaCO_3), magnezyum hidroksit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) olan bu katkı maddeleri plastiğin ısı stabilitesini artırır, enjeksiyonda çekmeyi azaltır ve plastiğin bazı mekanik özelliklerini geliştirir.

Polipropilenin katılanmasında en çok kullanılan dolgu malzemelerinden biri olan CaCO_3 fizikomekanik değerler ve düşük maliyet arasındaki dengenin korunmasında önemli bir rol oynar. CaCO_3 polipropilenin mukavemet değerini ve elastikiyet modülünü artırır, malzemenin çekmesini azaltır, boyutsal sabitlik ve uzun vadeli dayanımı artırır ve darbe mukavemetini bir miktar artırır.

Kullanım yerlerinin gerektirdiği bazı özellikler çeşitli katkı maddelerinin yardımı ile polipropilene kazandırılabilir. Isı stabilizatörleri, güneş ışığına karşı koruyucudurlar (örneğin kurum), yanmazlık sağlayıcıları ve antistatikler bu amaçla kullanılan maddelerden bazılarıdır.

2.3. Mekanik ve Fiziksel Özellikler

Çeşitli alaşımlandırmalar, katkı malzemeleri ve kopomelirizasyon yöntemi ile çok çeşitli özelliklere sahip polipropilen elde edilebilir. Ancak bütün bu özellikler aynı zamanda maksimum olamaz, bu nedenle farklı istekler için farklı türler geliştirilmiştir. Özelliklerin dengesi bileşim, bileşimin yapısı, molekül ağırlığı ve kopolimerizasyon oranına göre sağlanır.

2.3.1. Darbe Özellikleri

Polipropilen plastikleri yüksek orandaki kristalin yapısından dolayı düşük derecede darbe mukavemetine sahiptir. Çeşitli türlere göre çentikli izod darbe mukavemet değeri, yüksek darbe mukavemetine sahip olanlarda 15 kJ/m^2 'den düşük darbe mukavemetine sahip olanlarda 2 kJ/m^2 'ye kadar değişir. Yüksek genleme hızı ve

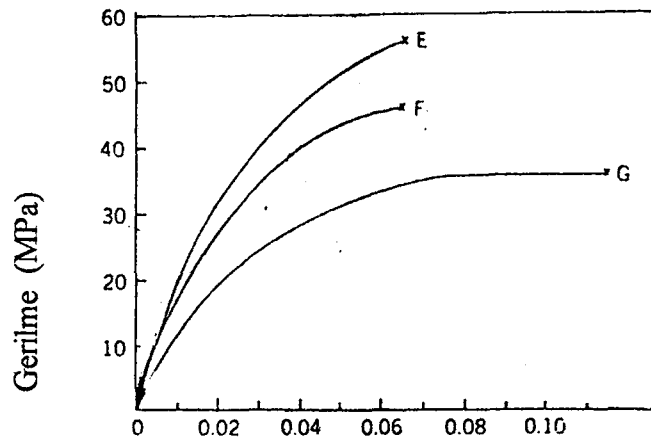
düşük sıcaklık koşullarında süneklik azalır. Polipropilenin darbe mukavemeti çentik yarıçapına karşı oldukça duyarlıdır.

Polipropilenin darbe mukavemeti etilenle kopolimerize edilerek, poliolefinlerle alaşımlandırılarak, molekül ağırlığı artırılarak ve izotaktik polipropilenlerle karıştırılarak önemli ölçüde artırılabilir.

2.3.2. Çekme Özellikleri

Polipropilenin çekme özellikleri büyük ölçüde sıcaklık ve genleme hızına bağlıdır. Normal sıcaklıklarda polipropilen çekme gerilmesinin artması ile birlikte çekme diyagramında bir boyun oluşturarak plastik şekil değiştirmeye başlamakta ve önemli ölçüde plastik şekil değiştirerek belli bir değerde kopmaktadır.

Düşük sıcaklıklarda ise polipropilenin çekme davranışı tamamen değişir. Şekil 2-1. 'de görüldüğü üzere, bu sıcaklıklarda gerilme ile uzama arasında hemen hemen lineer bir davranış vardır ve malzeme önemsenmeyecek miktarda plastik deformasyon gösterir. Sıcaklığın artması ile birlikte plastik deformasyon miktarı artmaktadır. Buna ek olarak polipropilenin çekme davranışı yüzey kalitesi ile yakından ilgilidir. Yüzey hataları çatlak oluşumunu başlattığı için yüzey kalitesinin düşmesi ile çekme mukavemeti önemli ölçüde azalmaktadır.

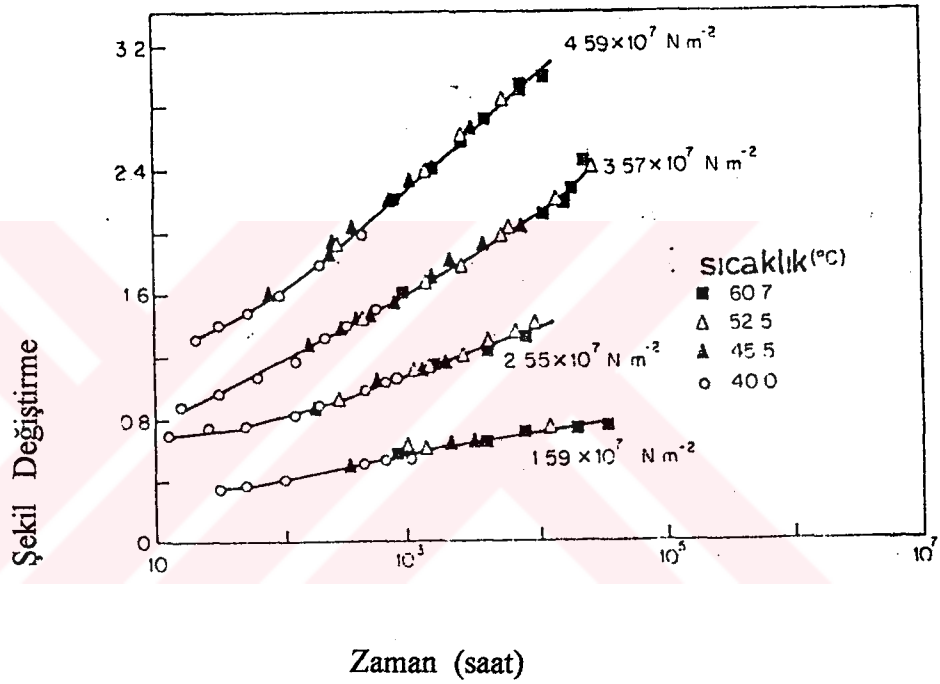


Şekil Değiştirme

Şekil 2-1. Polipropilenin düşük sıcaklıklardaki çekme gerilmesi-şekil değiştirme eğrisi. E : -57 °C, F : -27 °C, G : 0 °C [4]

2.3.3. Sürünme

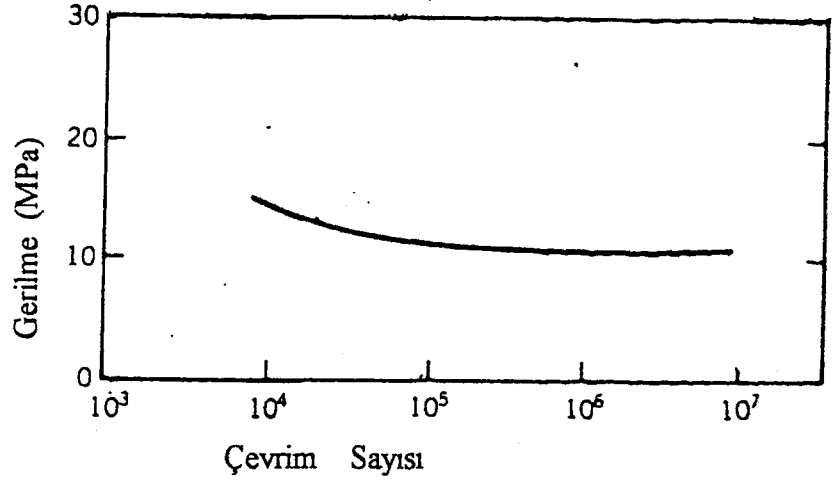
Polipropilende, diğer bütün plastik malzemelerde olduğu gibi gerilme gevşemesi görülür. Polipropilenin sürünme dayanımı kristalite derecesine, sıcaklığa ve uygulanan gerilmenin büyüklüğüne göre değişim göstermektedir. Sürünmeye karşı oldukça duyarlı olan polipropilenin bu özelliğini iyileştirmek amacı ile kullanılan dolgu malzemelerinin başında cam elyafı gelmektedir. Cam elyafı polipropilenin sürünmeye karşı koyduğu zamanı ve sıcaklığı arttırdığı gibi ek bir dayanımda sağlar.



Şekil 2-2. Monofilament polipropilenin sürünme davranışı çeşitli sıcaklık ve gerilmelerde zamanın fonksiyonu olarak şekil değiştirme ile ifade edilmiştir. [5]

2.3.4. Yorulma

Polipropilen plastikleri yorulmaya sürekli dayandığı bir limit değere sahiptir. Belirli bir gerilme değerinin altında yorulmaya bağlı hasar çok yüksek çevrim sayıları için bile oluşmamaktadır. Şekil 2-3.'de ASTM D671-71 standartlarına göre yapılmış eğilme zorlanması altındaki polipropilenin yorulma davranışı gösterilmektedir.



Şekil 2-3. Polipropilenin yorulma dayanımı gerilme ve çevrim sayısına göre ifade edilmiştir. [4]

Tablo 2-1. Polipropilenin bazı fiziksel özellikleri

Yoğunluk (kg/m^3)	890 -1050
Çekme Dayanımı (MPa)	22 -40
Kopma Dayanımı (MPa)	30 -40
Kopma Uzaması (%)	10 -700
Kayma Modülü (N/mm^2)	300 -900
Darbe Dayanımı (kJ/m^2)	2 -17
Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	155 -165
Vicad Yumuşama Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	47 -94
Isıl İletkenlik (W/km)	0,14 -0,2

2.4. Kimyasal Özellikler

polipropilen kimyasal maddelere karşı oldukça dirençlidir. Bununla beraber yüksek sıcaklıklarda klorlu ve aromatik hidrokarbonlar içerisinde çözülebilir, konsantre sülfirik asit ve derişik nitrik asit etkisi altında oksidasyona uğrayabilir.

Polimer zinciri üzerinde bulunan birbirine bağılı hidrojen ve alt dereceden karbon atomları oksijenle reaksiyona girerek zincirin kopmasına ve polimerin kırılğan bir hale gelmesine sebep olabilir.

Bu olay yüksek sıcaklıklarda, direkt gün ışığı ve gerilme altında dahada belirginleşir. Bu olayın önlenmesi için çeşitli stabilizatörler kullanılabilir. [4]

Polipropilen çok az nem çeker. Deterjan ve sabun çözeltilerinde çevresel gerilimi azdır. Radyasyon polimer zincirinin kırılmasına sebep olarak polipropilenin bazı özelliklerini değiştirir. Polipropilenin içerisinde ultraviyole ışınlarının kötü etkilerini azaltmak için karbon siyahı katılabilir. Yaklaşık olarak %2 karbon siyahı katkısı ile ultraviyole ışınlarının zararlı etkisi 20 sene boyunca engellenebilir. Polipropilenin molekül ağırlığı peroksid eklenmesi ile azaltılabilir. [6]

2.5. İmalat Yöntemleri

Polipropilen türleri hemen her türlü plastik işleme tekniği ile şekillendirilebilirler. Şekil verme yöntemi olarak en çok enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyon ve şişirme teknikleri kullanılır.

Enjeksiyonla kalıplama : Enjeksiyonla imalatla polipropilen 230-300 °C de 45-105 MPa enjeksiyon basıncında kalıplanır. Kalıpta bekleme süresi 15-25 saniye, kapama kuvveti 28-35 MPa arasındadır. Kalıp sıcaklığı 20 ile 50 °C arasında değişebilmektedir. Kalıp sıcaklığının düşük olduğu durumlarda kalıpta bekleme süresi azalmakta fakat parçanın yüzey kalitesi düşmektedir. Kalıp bölgesel gerilme yığılmaları en az olacak şekilde dizayn edilmelidir. Polipropilen çentiğe karşı duyarlı bir malzeme olduğu için kalıp dizaynı sırasında keskin açılardan ve kenarlardan mümkün olduğu müddetçe kaçınılmalıdır. [4]

Ekstrüzyon : Polipropilen tek yada çift vidalı ekstrüder ile boru, levha, şişirme kalıbı şekli ve profil haline getirilebilir. Ekstrüzyon işlemi için yüksek molekül ağırlıklı ve düşük erime akışına sahip polipropilen kullanılır.

Ekstrüder vida boyunun çapına oranı 24 :1 veya 30 :1 olarak alınır. Levha için ekstrüzyon sıcaklığı 230 - 260 °C arasında değişmektedir. Daha yüksek sıcaklıklar renk atmasına ve bazı özelliklerin bozulmasına neden olabilir. [4]

Şişirme : Şişirme ile imalatla yüksek derecede darbe mukavemeti ve berraklığa sahip düşük erime akış özelliği olan kopolimerize edilmiş polipropilen kullanılır. Aynı malzeme ekstrüzyon ve enjeksiyon şişirme tekniğinde de kullanılır. Ekstrüzyon şişirme yönteminde ekstrüzyon sıcaklığı 205 ile 215 °C arasındadır. Bu sıcaklıklar enjeksiyonla şişirme yönteminde 30 °C daha fazladır ve kalıp sıcaklığı 15 ile 35 °C arasında değişmektedir. [4]

2.6. Kullanım Alanları

Polipropilen en çok kullanılan plastik malzemelerden biri olup Türkiye'de kullanılan termoplastiklerin %16'sını oluşturmaktadır. [1]

Yüksek sıcaklıklarda çeşitli kimyasal maddelerden etkilenmemesi, diğer plastıklara nazaran daha hafif ve birim maliyetinin düşük olması ayrıca kolay işlenebilmesi sebebi ile polipropilenin kullanım alanları giderek genişlemektedir. Polipropilen sterilize edilebilen sağlık malzemesi, boru, profil, ince levha, şişe, sinai şerit, ambalaj, balık ağı, halat, çuval, televizyon kasası, çeşitli ev ve mutfak eşyası gibi ürünlerin yapımında kullanılmaktadır.

Polipropilenin şekillendirilmesinde en çok kullanılan yöntem enjeksiyonla kalıplamadır. Bu yöntem ile akü kutuları, elektrikli süpürge aksamı, yıkama makinalarının ısıya ve deterjana dayanıklı iç kısımları, mini çamaşır makinalarının kasası, araba ve kamyonların ısıtıcı kutuları, ev ve ofis vantilatör bıçakları ve tekstil bobinleri gibi ürünler üretilmektedir.

Bunlardan başka polipropilen otomotiv piyasasında otomobillerin iç kısımlarının kaplanmasında kullanılmaktadır. Bioriente film ve monofilomen şeklindeki polipropilen ise sigara ambalajı ve gıda, kraker, şekerleme paketlenmesi ile margarin kaplarının üretimi için kullanılmaktadır.

2.7. Polipropilen ile Daha Önce Yapılan Çalışmaların Değerlendirilmesi

Düşük bir darbe mukavemeti değerine sahip olan PP'nin darbe mukavemetini arttırmak amacı ile çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Cam

elyafının PP 'nin darbe dayanımına etkisini gösteren bir çalışmada artan cam elyafı miktarının malzemenin darbe dayanımını arttırdığı gözlemlenmiştir. Çalışmanın sonucunda görülmüştür ki kırılma esnasında artan cam elyafı miktarı ile birlikte elyaf ve matris ara yüzeyinde çatlak ve boşluk oluşturmak için gerekli olan enerji miktarının artmakta olduğu böylece malzemenin darbe dayanımının arttığı belirtilmiştir. Artan elyaf miktarı ile birlikte kompozit malzemenin elastiklik modülünün arttığı açıklanmıştır. [7]

PP 'nin darbe dayanımını geliştiren bir dolgu malzemesi olan $Mg(OH)_2$ ile yapılan bir çalışmada ortalama olarak farklı tane büyüklüğüne sahip olan dört farklı $Mg(OH)_2$ kullanılmıştır. Yapılan çentikli izod darbe deneyinde görülmüştür ki ağırlıkça yüzde olarak aynı oranda $Mg(OH)_2$ ile katkılanan dört tip PP içerisinde en fazla darbe mukavemetine sahip olan malzemenin ortalama olarak küçük tane boyutuna sahip olan olduğu açıklanmış ve tane büyüklüğü arttıkça darbe dayanımı azalmış buna karşılık tanelerin bir araya toplanmasının arttığı belirtilmiştir. [8]

Bunlardan başka PP 'nin diğer plastik malzemeler ile (özellikle Polietilenle) karışımı üzerine çalışmalar giderek yoğunlaşmaktadır. PP/PE karışımlarının darbe mukavemeti PP 'e nazaran oldukça fazladır. %10 polietilen ve farklı kristalinite değerlerine sahip olan üç tip PP ile yapılan PP/PE karışımlarının darbe mukavemeti değerlerine tavlama sıcaklığı ve süresinin nasıl bir etki yaptığı araştırılmıştır.

Yapılan deneyler sonucunda her üç karışımda da tavlama sıcaklığının artması ile tavlamanamışlara nazaran darbe dayanımının arttığı görülmüştür. Bu üç malzeme içerisinde artan tavlama sıcaklığı ile darbe dayanımını en fazla arttıran malzeme bileşiminde kristalinite derecesi en düşük PP 'yi barındıran malzeme olmuştur. Bu sonuç malzemenin kırılma modeline dayandırılmıştır. Karışımın PE çekirdek etrafında oluşan polietilen kopolimerize olmuş PP 'den oluşan (PEP) bir faz ve bu faz ile PP matris arasında oluşmuş bir arafazdan meydana geldiği belirtilmiştir. Bu faz PEP ve amorf PP kısımlarından oluşmuştur. Tavlama ile birlikte kristalin bölgeden uzaklaştırılan amorf PP moleküllerinin bu tabakanın kalınlığını arttırdığı gözlemlenmiş ve sonuç olarak malzemenin darbe

kalınlığını arttırdığı gözlemlenmiş ve sonuç olarak malzemenin darbe dayanımının arttığı bu artışın bu nedenle kristalinite miktarı en düşük olan PP 'den oluşmuş PP/PE karışımında bir miktar daha fazla olduğu belirtilmiştir. [9]



BÖLÜM 3. DENEY DÜZENİ VE YÖNTEMİ

3.1. Deneyin Yapılması

Bu çalışmada tavlamanın ve CaCO_3 'ın polipropilenin (PP) darbe mukavemeti üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla üç tip PP polimeri ve darbe mukavemeti deneyi için Charpy çentikli darbe deneyi seçilmiştir.

Her ne kadar ticari olarak İzod darbe testi daha çok kullanılmaktaysa da literatürde Charpy metodu ile yapılan darbe testi üzerine çalışmalar ağırlıktadır.

Bunun dışında İzod darbe testinde numunenin test makinasına, doğru değerler elde edilmesi için düzgün bir şekilde tutturulması gerekmektedir. Buna karşın Charpy deneyinde numunenin düzgün olarak yerleştirilmesi çok daha kolay ve çabuktur. Bu kolaylık ki Charpy testinin İzod'a göre tercih edilmesinin bir diğer nedenidir.

3.2. Deneyde Kullanılan Malzemeler

Deney malzemesi olarak enjeksiyonluk, ağırlıkça %10 ve %20 CaCO_3 katkılı olmak üzere üç tip PP seçilmiştir.

Enjeksiyonluk PP homopolimer olup, Novolen 1100 N ticari ismiyle bilinmektedir ve bir Alman şirketi olan Basf tarafından üretilmektedir.

%10 ve %20 CaCO_3 katkılı PP Türkiye'de Teknopolimer şirketi tarafından üretilmekte olup Teknopen MNF 10 ve Teknopen MNF 20 ticari ismiyle bilinmektedir.

3.3. Numunelerin Hazırlanması ve Tanıtılması

Teknopen MNF 10 ve Teknopen MNF 20 Basf şirketi tarafından üretilen Novolen 1100 N enjeksiyonluk PP'nin içerisine Teknopolimer şirketi tarafından sırası ile ağırlıkça %10 ve %20 CaCO_3 karıştırılarak elde

edilmektedir. Teknopolimer şirketi bu işlem için İtalyan yapımı çift burgulu ko-rotasyonlu İcma San Georg-10 markalı ekstrüder'i kullanmaktadır. Bu işlem sırasında karıştırma sıcaklığı 190°C , burgu hızı 50 rpm dir.

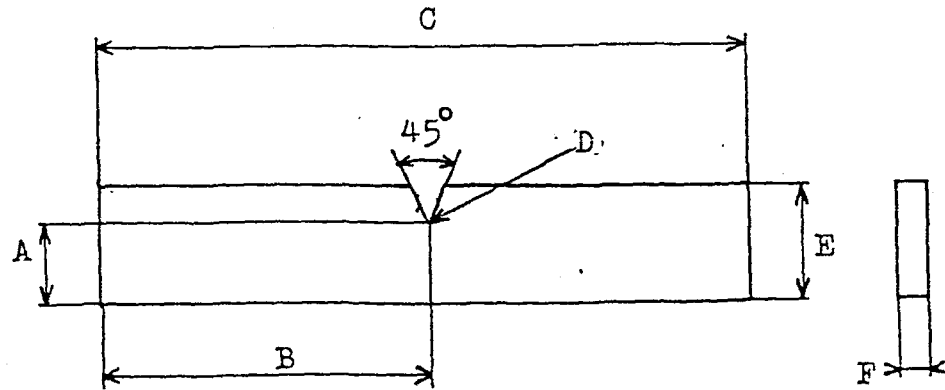
Deney numuneleri üç tip PP'den enjeksiyonla kalıplanarak elde edilmiştir. 160 gr. maksimum enjeksiyon ağırlığına sahip enjeksiyon makinasında vida çapı 35 mm , kapama kuvveti 100 kN , maksimum enjeksiyon basıncı 126 MPa'dır.

Enjeksiyonluk , %10 ve %20 CaCO_3 katkılı PP'ler 220°C ' de yumuşatılmış ve enjeksiyonla kalıba basılmıştır. Enjeksiyon basıncı 80 MPa , kalıp sıcaklığı ise yaklaşık 50°C 'dir. Kalıpta bekleme süresi 15 saniyedir.

Kullanılan kalıp yalnızca deney numunelerinin hazırlanması amacıyla imal edilmiştir. Bu nedenle kalıptan çıkan parçalara , çapak ve yolluklar temizlendikten sonra ilave bir işlem gerekmemiştir. Ancak kalıptan çıkan parçaların iki gün çekmesi beklenmiştir.

Bu şekilde hazırlanan parçalara çentik darbe deneyi için 2,54 mm derinliğinde , 45° açılı ve çentik ucu yarıçapı 0,25 mm olan çentikler numunenin ortasından çıkarılmıştır. Çentikler , İtalyan Ceast marka elle çalışan makinada açılmıştır.

Deney numunelerinin boyutlarının , ASTM D 256 standardının Charpy çentikli darbe deneyi numunesi için belirtilen boyutlardan tek farkı standartta numune boyunun maksimum uzunluğu için belirtilen 127 mm' den boyunun 3 mm fazla olmasıdır.(Şekil:3-1)



Şekil:3.1. Numunelerin boyutları: $A=10,16\text{ mm}$; $B=65\text{ mm}$; $C=130\text{ mm}$; $D=0,25\text{ mm}$; $E=12,7\text{ mm}$; $F=3.43\text{ mm}$

CaCO_3 Çentikleri açılan numunelere iki farklı tavlama sıcaklığı ve dört farklı tavlama süresi uygulanmıştır. Her üç tip malzeme ayrı ayrı 115 °C 'da 1 saat , 4 saat , 6 saat ve 15 saat , 125 °C 'da 1 saat , 4 saat , 6 saat ve 15 saat tavlandı. Böylece her bir PP için tavllanmış ve tavlınmamış olarak dokuz farklı deney numunesi elde edilmiştir.

Elde edilen deney numuneleri çalışmalar süresince %40-45 izafi rutubet koşullarına sahip labaratuvar koşullarına getirilmek üzere iki gün bu koşullarda bekletildi.

3.4. Charpy Darbe Deneyi ve Erime Akış Hızı Ölçümü

Charpy darbe deneyi belirli bir yükseklikten serbest olarak düşen bir sarkaç kolun darbe mukavemeti test edilecek olan parçaya vurup kırması ile yapılır.

Çekicinin serbest düşmedeki sahip olduğu enerji ile parçayı kırdıktan sonraki enerjisi arasındaki fark parçayı kırmak için gerekli olan enerjidir.

Malzemenin darbe mukavemeti , parçayı kırmak için gerekli olan bu enerji ile parçanın kalınlığı veya kesiti gözönüne alınarak ifade edilmiştir. Böylece darbe mukavemeti birim kalınlık veya kesite düşen enerji ile belirtilmiştir.

Bu çalışmada darbe deneyi İtalyan 6545/000 darbe makinasında yapıldı . Makinadan okunan Joule cinsinden kırılma enerjileri numunenin çentik ucunda kalan kesit alana bölünerek darbe mukavemeti değerleri kJ/m^2 cinsinden ifade edilmiştir.

$$I = \frac{E}{f \times (b - s)}$$

Burada I : Darbe mukavemeti (kJ/m^2) ; E : Kırılma enerjisi ; f : Numune kalınlığı (mm) ; b : Numune genişliği (mm) ; s: Çentik derinliği (mm) ' dir.

Deneyde 1 Joule'lük Charpy çekici kullanılmıştır.

Erime akış hızı ölçümü İtalyan yapımı Ceast S.P.A. TURIN(I) markalı deney makinası kullanılarak , ASTM D 1238 'e göre 2,16 kg yük ve 230 °C 'de yapılmıştır.



BÖLÜM 4. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Üç tip PP numunelerinin tavllanmış ve tavlানmamış olanlarına darbe deneyi uygulanmıştır.

Deneyler oda sıcaklığında yapılmış olup, tavlানmamış ve herbir tavlama sıcaklığı ile tavlama süresi için herbir numune tipinden 5-7 adet deney yapılmıştır. Deneylerde Joule olarak okunan kırılma enerjileri değerlerinin ortalaması alınarak herbir numune tipi için ortalama kırılma enerjisi değeri elde edilmiştir. Daha sonra bu değerler çentik ucundaki kesit alana bölünerek darbe mukavemeti değerleri hesaplanmıştır.

Deneylerde okunan kırılma enerjisi değerleri Tablo: 4.1.'de gösterilmiştir. Daha sonra bu değerlerden darbe mukavemetinin tavlama sıcaklığı ve süresine bağlı değişimini gösteren eğriler elde edilmiştir.

Tavlানmamış numunelerde oda sıcaklığında yapılan deneylerde %10 CaCO_3 katkılı PP 'nin darbe mukavemetinin enjeksiyonluk katkısız PP 'nin darbe mukavemetine nazaran 1,55 kat arttığı görülmüştür. %20 CaCO_3 katkılı PP 'nin darbe mukavemetinin ise enjeksiyonluk katkısız PP 'nin darbe mukavemetine kıyasla 1,1 kat arttığı gözlenmiştir. Buradan PP 'nin darbe mukavemeti değerinin içersindeki CaCO_3 miktarına önemli ölçüde bağlı olduğu anlaşılmaktadır.

Genel olarak enjeksiyonluk katkısız PP ve %10 CaCO_3 katkılı PP 'nin darbe mukavemeti değeri tavlama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişmektedir. %20 CaCO_3 katkılı PP 'nin darbe mukavemeti değeri ise tavlama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak hemen hemen hiç değişmemiştir. Bu da göstermektedir ki %20 CaCO_3 katkılı PP tavlamaya karşı duyarsız bir malzemedir.

Şekil 4.1. de görüldüğü gibi 115 °C 'de tavllanmış enjeksiyonluk katkısız PP numunelerinin darbe dayanımı tavlamanmış numunelere oranla azalmıştır. Darbe dayanımındaki azalma 115 °C 'de 1 saat tavllanmış numunelerde tavlamanmış numunelere oranla %12 olurken gene aynı sıcaklıkta 4 saat tavllanmış numunelerde tavlamanmışlara nazaran %15 'e çıkmıştır. Bu sıcaklıkta 6 ve 15 saat tavlaman numunelerin darbe dayanımı gene bu sıcaklıkta 4 saat tavllanmış numunelerle aynı değerdedir.

125 °C 'de tavllanmış numunelerin tavlamanmışlara göre darbe dayanımındaki azalma 115 °C 'de tavllanmış numunelere kıyasla dahada belirgin bir hal almıştır. 125 °C 'de 1 saat tavllanmış numunelerin darbe dayanımındaki azalma %17 iken bu oran 4 saat tavlamanışlarda %30 'a kadar çıkmıştır. Gene bu tavlama sıcaklığında da tıpkı 115 °C de olduğu gibi 4 saat tavlama süresinden sonra malzemenin darbe dayanımı sabit kalmaktadır. Bütün bunlardan anlaşılmaktadır ki tavlama sıcaklığının artışı malzemenin darbe dayanımındaki düşüşü hızlandıran bir değişim yaratmaktadır.

Tablo 4.1. 'deki değerlerden %10 CaCO₃ katkılı PP, deneylerde test edilen üç tip PP içinde en fazla tokluğa sahip olanıdır. Şekil 4.3. 'de %10 CaCO₃ katkılı PP 'nin darbe dayanımı değerleri tavlama süresinin fonksiyonu olarak tavlama sıcaklığına bağlı olarak gösterilmiştir. Malzemenin darbe mukavemeti her iki tavlama sıcaklığında artmıştır.

115 °C 'de tavllanmış %10 CaCO₃ katkılı PP 'nin darbe dayanımı 1 saatlik tavlama süresi sonucunda tavlamanmış numunelere göre %14 civarında artmıştır. 4 saatlik tavlama sonucunda ise bu artış %19 'a çıkmıştır. 4 saatten sonraki tavlama sürelerinde ise malzemenin darbe dayanımı sabit kalmaktadır.

125 °C 'de 1 saat tavllanmış numunelerin darbe dayanımı tavlamanmışlara nazaran %19 artmış, 4 saat tavlamalarda ise bu artış %23 'e ulaşmıştır. Gene burada da malzemenin darbe dayanımı 4 saatten sonra gelen tavlama sürelerinde sabit kalmaktadır. %10 CaCO₃ katkılı PP ile yapılan deneylerden görülmektedir ki bu malzemenin tokluğu tavlama ile artmasına rağmen, tavlama sıcaklığının

artışı malzemenin darbe dayanımındaki artışı fazlaca hızlandıran bir etki yaratmamaktadır.

Şekil 4.2. 'de görüldüğü üzere %20 CaCO_3 katkılı PP 'nin 115 °C de ve 125 °C 'de 1, 4, 6 ve 15 saat tavllanmış numunelerin darbe mukavemeti değerleri tavlansınmış numunelerin darbe mukavemeti değerlerine göre hemen hemen hiç değışmemiştir. Burada dikkate değer nokta bu malzemenin tavlama sıcaklığı ve süresinden hiç etkilenmemesidir.

Şekil 4.4. 'de enjeksiyonluk katkısız PP , %10 ve %20 CaCO_3 katkılı PP 'nin darbe dayanımı değeri 1, 4, 6 ve 15 saat tavlama süresinin fonksiyonu olarak 115 °C tavlama sıcaklığına göre gösterilmiştir. 115 °C 'de 1 saat tavlansınmış numunelerin birbirine göre darbe mukavemeti değeri mukayese edildiğinde %10 CaCO_3 katkılı PP enjeksiyonluk katkısız PP 'nin 2 katı , %20 CaCO_3 katkılı PP enjeksiyonluk katkısız PP 'nin 1,26 katı darbe mukavemeti değeri sahiptir. Bu oranlar 4 saatlik tavlama sonucunda sırası ile 2,25 ve 1,34 katlarına ulaşmış ve 6 ve 15 saatlik tavlama sürelerinde değışmeden aynı değeri kalmıştır.

SONUÇLAR

Yapılan deneyler CaCO_3 'ın PP 'nin darbe mukavemetini olumlu yönde geliştirdiğini göstermiştir. Fakat bu gelişim dolgu miktarı ile yakından ilgilidir. Bundan başka tavlamanın dolgusuz PP 'nin darbe mukavemetini düşürdüğü, %10 CaCO_3 dolgulu PP 'nin darbe mukavemetini ise bir miktar arttırdığı gözlemlenmiştir. Buna karşılık %20 CaCO_3 içeren PP 'nin darbe mukavemetini pek değiştirmedığı gözlemlenmiştir.

Yapılan deneylere göre %10 CaCO_3 içeren PP 'nin darbe mukavemeti dolgusuz PP 'ye göre 1,55 kat fazladır. %20 CaCO_3 içeren PP 'nin darbe mukavemeti ise dolgusuz PP 'ye nazaran 1,1 kat fazladır.

Temel olarak %10 CaCO_3 içeren PP 'nin darbe mukavemetindeki bu artış sferulit gibi küçük boyutlu kristalitlerin oluşumuna bağlıdır. Bundan başka olarak CaCO_3 'ın varlığı PP 'nin amorf kısmının artışına neden olmaktadır. Amorf kısmın artışı ile malzeme daha fazla enerji absorbe edebilmekte ve bu da darbe mukavemetinin artışına neden olmaktadır. %20 CaCO_3 içeren PP 'de ise %10 CaCO_3 içeren PP 'nin darbe mukavemetine nazaran bir miktar azalma görülmüştür. Bu, temel olarak dolgu miktarının artması ile ortaya çıkan bir durumdur. Dolgu miktarının artması ile malzeme içerisindeki CaCO_3 taneleri bir araya gelerek toplanacaklardır. Bu yığılma ile malzemenin deformasyon kabiliyeti azalacak ve malzemenin sünekliği düşecektir. Bu durumda malzemenin darbe mukavemeti düşecektir. [10]

Aslında bu durum mikro yapı olarak şu şekilde izah edilebilir. CaCO_3 dolgulu PP içerisinde CaCO_3 taneleri ve polimer matris arasında bir arafaz meydana gelmektedir. Bu arafaz tabakası hareketli amorf moleküllerden oluşmaktadır. İşte CaCO_3 taneleri ve polimer

arasında meydana gelen arafazı kompozit malzemenin darbe mukavemetinin artmasına yol açmaktadır. [11]

Amorf polimer zincirlerinin dolgu yüzeyinde toplanmasından oluşan bu arafazın hacmi ve kalınlığı kompozit malzemenin darbe mukavemeti, deformasyon ve diğer mekanik özellikleri açısından çok önemlidir. [11]

CaCO_3 tanecikleri polimer matris içerisinde ne kadar iyi dağılırsa ve ne kadar az bir yığılma gösterir ise oluşan bu arafazın hacmide o oranda artmaktadır. [12]

Dolayısıyla %20 CaCO_3 dolgulu PP 'de dolgu taneciklerinin yığılması %10 CaCO_3 dolgulu PP 'den daha fazla olacağından oluşan arafazın hacmi daha az olacak ve darbe mukavemeti düşecektir.

Dolgunsuz PP ile yapılan deneyler göstermiştir ki malzemenin darbe mukavemeti tavlama ile birlikte azalmaktadır. Bu azalış tavlama sıcaklığının artması ile birlikte dahada belirgin bir hal almaktadır.

Bu azalış malzemenin yeniden kristalleşmesi ile açıklanabilir. Yeniden kristalleşme esnasında polimerin sertliği artmaktadır. Yeniden kristalleşme oranı tavlama sıcaklığının artması ile birlikte artmaktadır. Bundan başka tavlama malzemenin kristalin yapısında bazı değişikliklere yol açmaktadır. Şöyleki, tavlama PP 'nin lamel kalınlığını arttırmaktadır. Bu artış tavlama sıcaklığının artması ile dahada belirgin bir hal almaktadır. [13]

İşte bu lamellerin kalınlaşması esnasında bu lamellerin oluşturduğu sferulitlerin etrafında bir takım şekil değiştirmeler, gerilmeler ve bu gerilmelerin meydana getirdiği bir takım hatalar ve boşluklar meydana gelmektedir. Bu nedenle sferulitler arası sınırlar oldukça zayıf bir bölge oluşturmaktadır. Zorlama esnasında malzemenin kopmasına neden olan çatlakların oluşması genellikle bu bölgeden meydana gelir. [14]

Deney sonuçlarındanda görüldüğü üzere her iki tavlama sıcaklığında da 4 saatlik tavlama sonrasına darbe mukavemeti pek

değişmemiştir. Bu da yeniden kristalleşmenin 4 saat içerisinde tamamlanmış olmasından kaynaklanmaktadır.

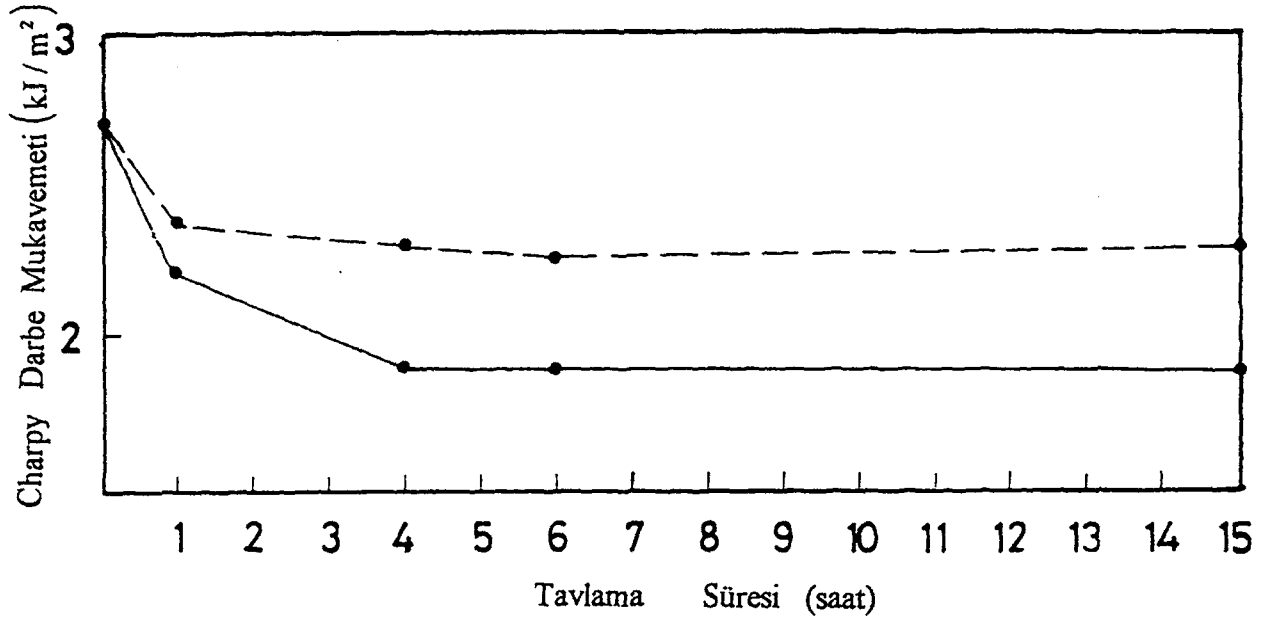
Yeniden kristalleşme ve kristalit alanlardan amorf PP 'nin uzaklaşması aynı anda meydana gelmektedir. Tavlama ile birlikte kristalin bölgeden uzaklaştırılan amorf PP kısımların artmış hareketliliği malzemenin T_g (Gevrek Kopma Sıcaklığı) üzerinde olumlu etkiler yapmaktadır. [13]

%10 CaCO_3 içeren PP 'nin tavlama sonucunda darbe mukavemetinde bir miktar artış olmuştur. Daha öncede belirtildiği gibi CaCO_3 taneciği ve polimer arasında bir arafaz oluşmaktadır. Bu arafaz dolgu yüzeyinde yoğunlaşmış olan amorf polimer moleküllerinden meydana gelmektedir. Oluşan bu arafazın yoğunluğu dolgunsuz PP 'nin yoğunluğundan bir miktar daha fazladır. Tavlama esnasında kristalin bölgeden uzaklaştırılan hareketli amorf polimer molekülleri dolgu yüzeyinde toplanmakta ve bunun sonucu olarak arafazın kalınlığı artmaktadır. Dolgu yüzeyinde kohezyon kuvvetleri adezyon kuvvetlerinden fazladır. Kütle transferi direkt olarak dolgu yüzeyine doğrudur. Çünkü burada oluşan kuvvet alanı makro molekülleri bir arada tutmaya yardım etmektedir. Polimerin dolgu yüzeyinde yoğunlaşması ara bölgeye polimer geçişinin kaçınılmaz bir sonucudur ki bu sonuç ile arafazın kalınlığı artmaktadır. [15]

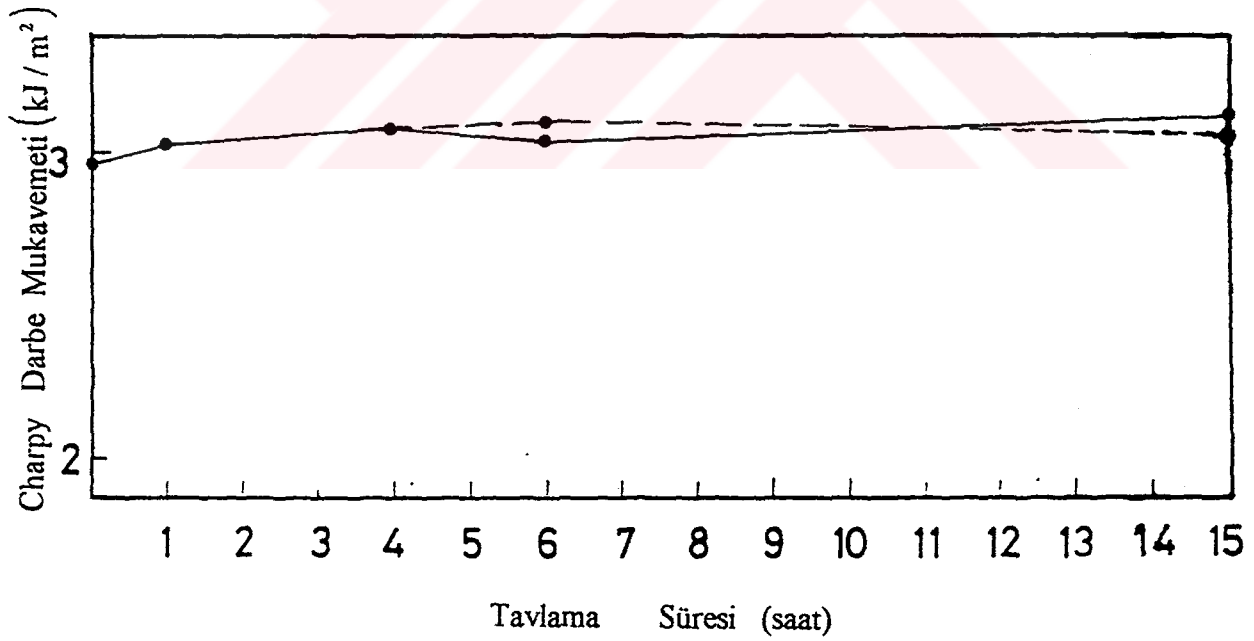
Bu nedenle %10 CaCO_3 'lu PP 'de tavlama ile darbe mukavemetinin artması artan bu ara tabaka kalınlığına bağlanabilir. %20 CaCO_3 dolgulu PP 'de ise yığılma nedeni ile ara tabaka hacminin az olmasından dolayı tavlama ile birlikte darbe mukavemeti değişmemektedir.

Tablo: 4.1. Test edilen PP'lerin kırılma enerjileri farklı sıcaklık ve sürelerde tavlınmış ve tavlınmamış olmak üzere Joule olarak verilmiştir.KP: Enjeksiyonluk katkısız PP ; MNF 10 : %10 CaCO katkılı PP ; MNF 20 : %20 CaCO katkılı PP ; (a) : 1 saat tavlınmış ; (b) : 4 saat tavlınmış ; (c) : 6 saat tavlınmış ; (d) : 15 saat tavlınmış.

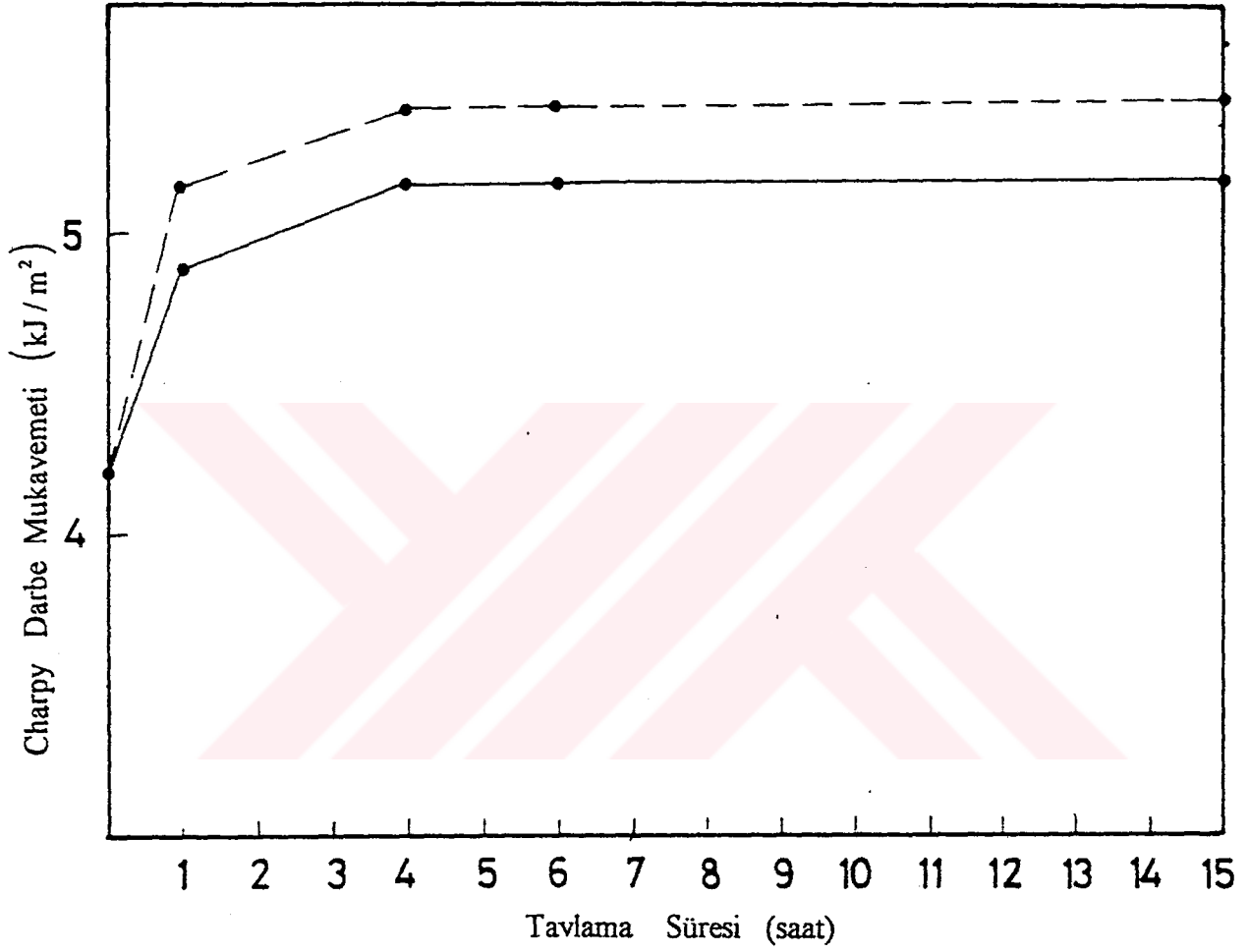
Malzeme	115 °C	125 °C	Tavlınmamış
KP (a)	0,083	0,078	0,094
KP (b)	0,080	0,066	
KP (c)	0,079	0,067	
KP (d)	0,080	0,066	
MNF 10 (a)	0,172	0,181	0,146
MNF 10 (b)	0,183	0,192	
MNF 10 (c)	0,182	0,193	
MNF 10 (d)	0,184	0,192	
MNF 20 (a)	0,105	0,105	0,103
MNF 20 (b)	0,107	0,107	
MNF 20 (c)	0,108	0,105	
MNF 20 (d)	0,106	0,107	



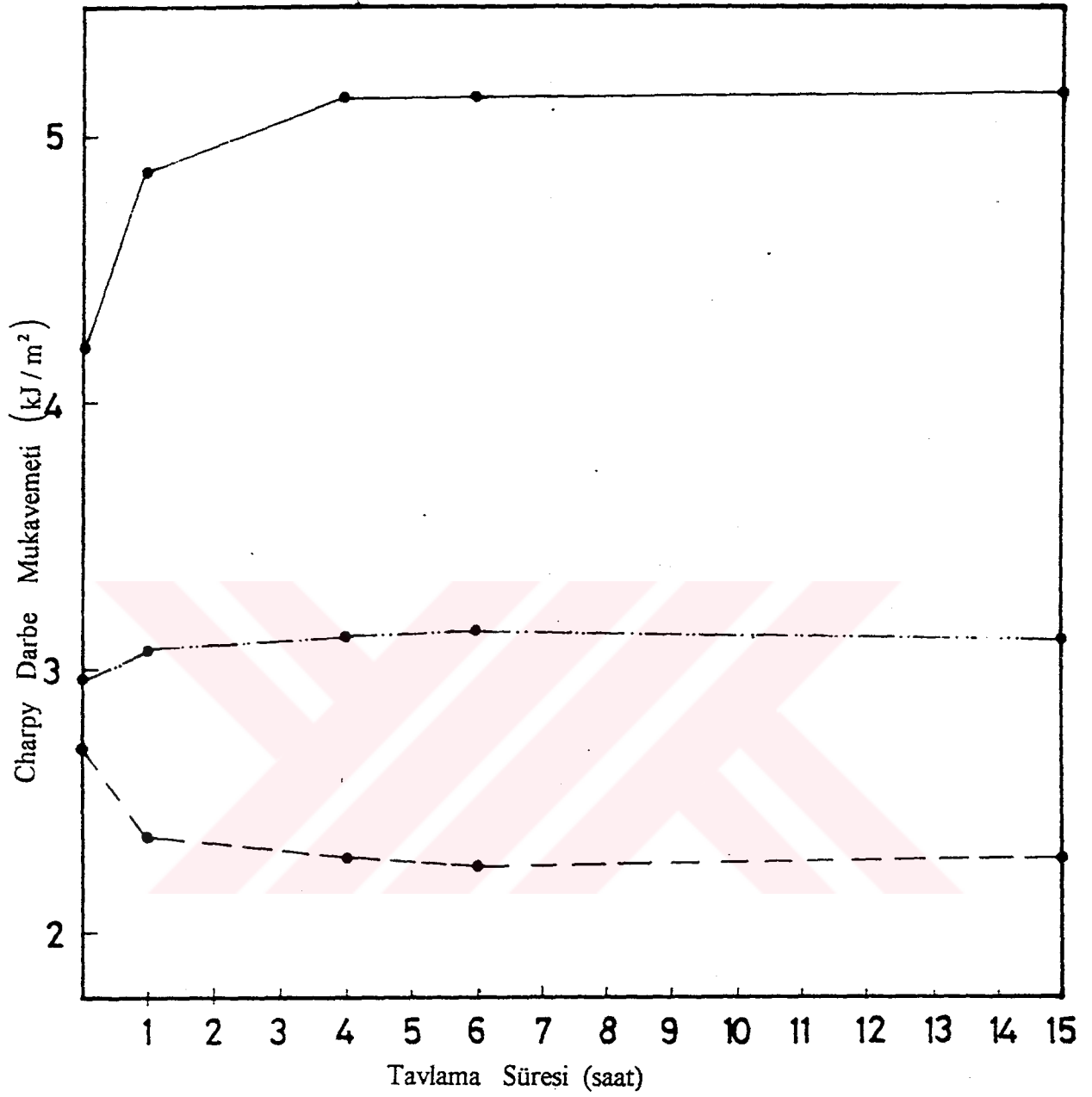
Şekil 4-1. Enjeksiyonluk PP'nin tavlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak darbe mukavemetinin değişimi. (---) : 115 °C 'de tavllanmış, (—) : 125 °C 'de tavllanmış.



Şekil 4-2. %20 CaCO₃ katkılı PP'nin tavlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak darbe mukavemetinin değişimi. (---) : 115 °C 'de tavllanmış, (—) : 125 °C 'de tavllanmış.



Şekil 4-3. %10 CaCO_3 katkılı PP'nin tavlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak darbe mukavemetinin değişimi. (---) : 115 °C 'de tavllanmış, (—) : 125 °C 'de tavllanmış.



Şekil 4-4. Enjeksiyonluk katkısız PP, %10 CaCO₃ katkılı PP, %20 CaCO₃ katkılı 115 °C tavlama sıcaklığında tavlama sürelerine bağlı olarak darbe dayanımının değişimi. (—): %10 CaCO₃ katkılı PP, (-.-.-): %20 CaCO₃ katkılı PP, (- - -): Enjeksiyonluk PP.

KAYNAKLAR

- [1] BALKIR , C. & TATLIDİL, R,
Türkiye Avrupa Topluluğu Entegrasyonunda Plastik Sanayi,
İzmir, 1990
- [2] ROFF , W.J., &SCOTT , J. R,
Handbook of Common Polymers,
London, 1971
- [3] Encyclopedia of Polymer Science and Technology
John Wiley & Sons Inc.,1969.
- [4] MARK , H.F. ,BIKALES,N.M. , OVERBERGER, C.G. , MENGES ,G.,
Encyclopedia of Polymer Science and Eng. ,
New York , 1985
- [5] WARD , M. I. ,
Mechanical Properties of Solid Polymers
John Wiley & Sons Inc., 1990
- [6] Modern Plastic Encyclopedia, Mc Graw hill,
1984
- [7] DILIELLO , V. , MARTUSCELLI , E. , RAGOSTA , G. , ZIHLIF , A.,
J. Mater. Sci. , Vol. 26
pp. 2100-2106 , 1991
- [8] MIYATA , S. , IMAHASHI, T. & ANABUKI , H.,
J. Appl. Polym.Sci. , Vol .25,pp. 415-421, 1980
- [9] STEHLING, F.C. , HUFF, T. ,SPEED, S. & WISSLER,G. ,
J. Appl. Polym.Sci. , Vol .26, pp. 2693-2701, 1981
- [10] MAITI, S. N. & MAHAPATRO, P. K. ,
J. Appl. Polym.Sci. , Vol .42, pp.3101-3110, 1991
- [11] ISHIDA, H.,
Editor, Controlled Interphase in Composite Materials,
1990
- [12] ENIKOLOPYAN, S.S.,Editör, Filled Polymers I,
Springer Verlag ,1990

- [13] ITO, J., MITANI, K. & MIZISTANI, Y. ,
J. Appl. Polym.Sci. , Vol .29, pp. 75-87,1984.
- [14] AKKURT, S. ,
Plastik Malzeme Bilgisi, Birsen Yayınevi,
İstanbul, 1991
- [15] LIPOTOV, Y. ,
Colloid Chemistry of Polymers,
Naukova Dumka , 1984



ÖZGEÇMİŞ

Bülent Çalışkan 1970 'de Elazığ 'da doğdu. Orta öğrenimini Adana Erkek Lisesi 'nde yaptıktan sonra 1987 'de İstanbul Teknik Üniversitesi Makina Fakültesi Makina Mühendisliği bölümüne girdi. Bu bölümden 1991 yazında mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makina Anabilimdalı konstrüksiyon programında yüksek lisans öğrenimine başladı.

Halen aynı bölümde yüksek lisans öğrencisidir.

YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOĞRULAMA MÜHÜRÜ