

H₃BO₃/PP Kompozitlerinin Isı İletim Katsayılarının İncelenmesi

Zühtü Onur PEHLİVANLI^{1,*}

¹Metalürji ve Malzeme Müh. Bölümü, Kırıkkale Üniversitesi, 71450 Kırıkkale, Türkiye

Başvuru: 05/06/2016 Düzeltme: 01/07/2016 Kabul: 02/07/2016

ÖZ

Bu çalışmada, özellikle yalıtım özelliğinin önemli olduğu alanlarında kullanılan polipropilenin ısı iletkenlik değerlerini düşürerek yalıtım ve enerji tasarrufuna ilave katkı sağlanması amaçlanmıştır. Bu kapsamda polipropilen içerisine düşük ısı iletkenlik değerine sahip parçacık şeklindeki borik asit katılarak kompozit malzemeler üretilmiştir. Çalışma kapsamında 0.5 – 2.5% arasında değişen üç farklı orandaki borik asit parçacıkları polipropilen içerisine kütlece ilave edilmiştir. Çift vidalı ekstruder ile hazırlanan kompozit karışımlar daha sonra plastik enjeksiyon yöntemiyle kalıplanarak deney numuneleri üretilmiştir. Üretilen numunelerin ısı iletkenlik değerleri deneysel olarak ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar literatürdeki efektif ısı iletkenlik modelleri ile karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda, borik asidin polipropilenin ısı iletim katsayısını düşürücü bir etkiye sahip olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Polipropilen, borik asit, ısı iletim katsayısı

The Investigation of Thermal Conductivity Coefficients of H₃BO₃/PP Composites

ABSTRACT

In this study, it is aimed to provide additional contributions to insulating and energy savings by lowering the thermal conductivity values of the polypropylene used in areas where especially the insulating properties are important. In this context, composite materials were produced by adding boric acid as particles having low thermal conductivity value into the polypropylene. Within the scope of the study, boric acid particles at three different ratios ranging from 0.5 to 2.5% were added into the polypropylene by mass. Composite mixtures prepared with a twin screw extruder were then molded by injection molding method and test specimens were produced. Thermal conductivity values of the samples produced were measured experimentally and the results obtained were compared with the effective thermal conductivity models in the literature. As a result of the study, boric acid has been seen to have an effect to decrease the thermal conductivity of the polypropylene.

Keywords: Polypropylene, boric acid, thermal conductivity

1. GİRİŞ

Metallere göre birçok üstün özellikleri bulunan ve çok geniş bir kullanım alanına ve oranına sahip olan plastiklerin mekanik ve ısı özelliklerini geliştirmek amacıyla plastikler içerisine farklı fiber ve parçacıkların ilave edilerek polimer esaslı kompozit malzemelerin üretilmesi konusunda yapılan çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Özellikle plastiklerin düşük olan ısı özelliklerini arttırmak için en yaygın kullanılan yöntem

matris malzemesinden daha yüksek ısı iletim katsayısına sahip parçacık takviyesidir [1-9].

Literatürde plastiklere elyaf ve parçacık takviyesi yapılarak özelliklerinin incelenmesi üzerine yapılmış çok sayıda çalışma bulunmaktadır [1-14]. Yapılan çalışmalarda; plastiklerin zayıf olan mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla özellikle cam, grafit, alümina, karbon ve farklı elyaflarının kullanıldığı [9-

*İletişim yazarı, e-mail: pehlivanli@kku.edu.tr

14], ısı iletkenlik değerlerini artırmak için ise özellikle bor nitrür, graphite ve çeşitli metal tozlarının kullanıldığı görülmektedir [1-8].

Bakır partikül takviyeli poliamid kompozitlerin ısı iletkenlikleri 0-30% takviye oranı için deneysel olarak incelenmiş ve takviye oranı, şekli ve boyutunun kompozit malzemenin ısı iletkenliğine olan etkisi çalışılmıştır [15]. Polipropilen içerisine 15%, 21% ve 29% olmak üzere üç farklı oranlarda bor nitrür ilave edilerek ısı iletkenliği deneysel olarak incelendiği çalışmada bor nitrürün polipropilenin ısı iletkenliğini yükselttiği belirlenmiştir [16]. Borik asit ilaveli kompozit malzemeler üzerine yapılan bir çalışmada ise farklı oranlarda borik asit ilave edilen epoksi kompozitlerin sıcaklığa bağlı olarak ağırlık kayıpları incelenmiş ve belirlenmiştir [17].

Plastikler ısı iletkenlik değerleri açısından diğer birçok malzemeye göre çok düşük düzeydedirler [18]. Ancak polimerlerin düşük olan ısı iletkenlik değerlerinin daha da iyileştirilmesi ile özellikle yalıtım, depolama, borulama gibi kullanım alanlarında daha fazla enerji tasarrufu sağlayabilir.

Literatürde yapılan çalışmaların plastiklerin ısı iletim değerlerini ve mekanik dayanımlarını artırma yönünde olduğu ancak ısı iletim değerlerinin düşürülmesi yönünde ve polimer esaslı kompozit üretiminde borik asit için çalışmaların olmadığı ve literatürde bu alanda bir boşluğun olduğu görülmüştür. Bu çalışmada, literatürde yapılan diğer çalışmalardan farklı olarak polimer esaslı kompozit malzeme üretiminde takviye malzemesi olarak borik asit kullanılmıştır. Ayrıca literatürdeki mevcut çalışmalarda farklı diğer bir yamda malzemenin ısı iletim değerinin düşürülmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, polipropilen (PP) malzeme içerisine granül şeklindeki borik asit (H_3BO_3) parçacıkları farklı oranlarda ilave edilerek H_3BO_3 /PP kompozit malzemelerin üretilebilirlikleri ve ısı iletim değerlerinin değişimi deneysel olarak incelenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Malzeme

Deneysel çalışmada kullanılan polipropilen malzeme granül şeklinde Petkim Petrokimya A.Ş. firmasından, takviye malzemesi olarak kullanılan H_3BO_3 ise kristal toz şeklinde Eti Maden A.Ş. işletmelerinden tedarik edilmiştir. Kullanılan PP'in özellikleri Tablo 1'de, H_3BO_3 özellikleri ise Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 1: Deneysel çalışmada kullanılan polipropilenin özellikleri

Özellik	Değer
Yoğunluk ($g.cm^{-3}$)	0.965
Isı İletim Katsayısı ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0.106
Ergime Sıcaklığı ($^{\circ}C$)	145

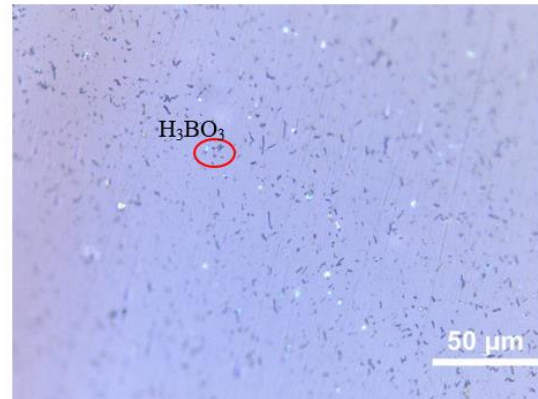
Tablo 2: Deneysel çalışmada kullanılan borik asidin özellikleri

Özellik	Değer
Yoğunluk ($g.cm^{-3}$) ($20^{\circ}C$)	1.51
Molekül Ağırlığı ($g.mol^{-1}$)	61.83
Ergime Sıcaklığı ($^{\circ}C$)	450
Kaynama Sıcaklığı ($^{\circ}C$)	1860

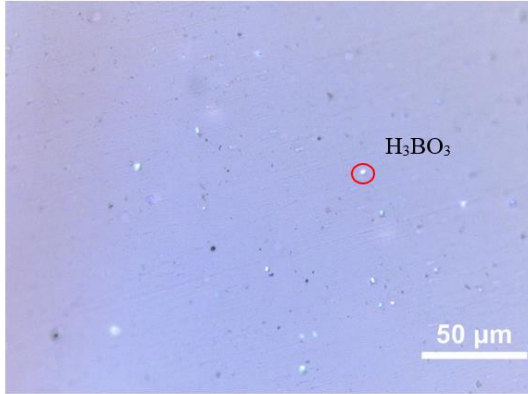
2.2. Numunelerin Hazırlanması

Deneysel çalışmada öncelikle, 0.5, 1.5 ve 2.5% oranlarında katı partiküller şeklindeki borik asit, granül şeklindeki polipropilen içerisine kütlece ilave edilerek çift vidalı ekstruder (Werner - Pflleiderer ZSK 20) cihazında karıştırılarak homojen H_3BO_3 /PP kompozit granül şeklinde malzemeler üretilmiştir. Hazırlanan granül şeklinde kompozit malzemeler içerisinden nemin atılması amacıyla etüve konulup belli aralıklarla tartım işlemi yapılmıştır ve sabit kütleğe gelinceye kadar kurutma işlemine devam edilmiştir. Böylece granül malzeme içerisinden nemin atılması sağlanmıştır. Daha sonra ise granüller şeklindeki kompozit malzemeler plastik enjeksiyon tezgahına (Skubbe SKM 50) konularak enjeksiyonla kalıplama yöntemiyle ısı iletkenlik deney numuneleri üretilmiştir. Plastik enjeksiyon cihazındaki sıcaklık ve basınç değerleri cihaz üzerinde bulunan kontrol panosundan kumanda ve takip edilmiştir.

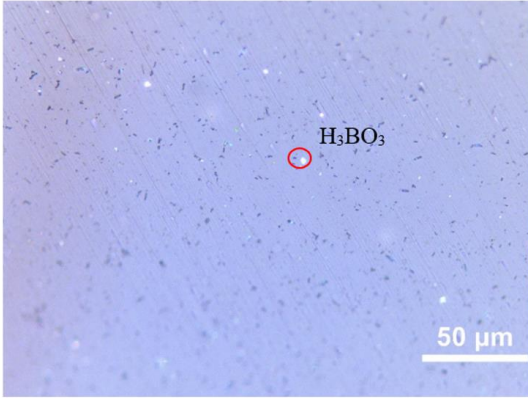
Enjeksiyonla kalıplama işlemi sonrasında borik asitin kompozit malzeme içerisinden dağılımının görülmesi amacıyla üretilen numunelerden mikro yapı fotoğrafları alınmıştır. 0.5, 1.5 ve 2.5% için alınan mikro yapı fotoğrafları sırasıyla Şekil 1-3'de verilmiştir. Mikro yapı fotoğraflarından H_3BO_3 /PP kompozit numuneler içerisinden H_3BO_3 partiküllerinin dağılımının homojenlik gösterdiği görülmüştür.



Şekil 1: 0.5% H_3BO_3 takviyeli H_3BO_3 /PP kompozitin mikro yapı görüntüsü



Şekil 2: 1.5% H₃BO₃ takviyeli H₃BO₃/PP kompozitin mikro yapı görüntüsü



Şekil 3: 2.5% H₃BO₃ takviyeli H₃BO₃/PP kompozitin mikro yapı görüntüsü

2.3. Isı İletim Katsayısının Ölçülmesi

Isı iletim katsayısı ölçümleri için, enjeksiyonla kalıplama yöntemiyle 60 mm çapında ve 4 mm kalınlığında üretilen deney numuneleri kullanılmıştır. Kompozit numunelerin ısı iletim katsayıları ISO 8301 [19] standardına göre çalışan ısı akış metre cihazı kullanılarak deneysel olarak belirlenmiştir. Ölçümler, Kırıkkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine ve Malzeme Laboratuvarında bulunan Lasercomp Fox50 cihazında yapılmıştır. Her bir takviye oranı için üç farklı numune test edilerek sonuçların ortalaması alınmıştır. Isı iletim katsayısı ölçümleri ortalama 10 – 50 °C arasında değişen beş farklı sıcaklıkta yapılmış olup yüzeyler arası sıcaklık farkı tüm ortalama sıcaklık değerleri için 10 °C alınmıştır.

Cihazda numunelerin ısı iletim katsayıları, ısı geçişinin malzeme yüzey alanına dik olarak bir boyutta gerçekleştiği ve diğer boyutlarda ısı kaybı olmadığı kabul edilerek, Fourier denkleminde, $\lambda = (Q \cdot \Delta L) / (A \cdot (T_h - T_c))$, hesaplanmıştır. Burada, λ (W.m⁻¹.K⁻¹) test edilen numunenin ısı iletim katsayısını, Q (W) cihaz ısıtıcı yüzeyinde üretilen ve malzemeden geçen ısı miktarı, T_h (°C) ve T_c (°C) sırasıyla cihazın sıcak ve soğuk yüzeylerinin sıcaklığı, A (m²) test numunesinin yüzey alanı ve ΔL (m) test numunesinin kalınlığıdır. Cihazın genel şekli ve çalışma prensibi Şekil 4'de gösterilmiştir.



Şekil 4. a) Lasercomp Fox 50 ısı iletim katsayısı ölçüm cihazı, b) Cihazın çalışma prensibi.

2.4. Efektif Isı İletim Katsayısı Modelleri

Literatürde iki ve üç bileşenli kompozit malzemelerin efektif ısı iletim katsayılarının belirlemek için geliştirilmiş birçok teorik model geliştirilmiştir. Bu modeller kompozit malzemenin ısı iletim katsayılarını matris ve takviye malzemelerinin ısı iletim katsayıları

ve takviye malzemesinin oranını göre teorik olarak hesaplanmaktadır. Paralel, seri, geometrik ortalama, Maxwell, Nilsen-Lewis, Russell modelleri iki bileşenli kompozit malzemeler için kullanılan modellerden bazılarıdır. Bu modellerin, kompozit malzemenin efektif ısı iletim katsayısını hesaplamada kullandıkları eşitlikler Tablo 3'de verilmiştir .

Tablo 3: Efektif ısı iletim katsayısının hesaplamasında kullanılan bazı teorik modeller [20].

Paralel model;	$\lambda = \lambda_f \cdot v_f + \lambda_p \cdot (1 - v_f)$	Eş.1
Seri model;	$k_e = \left(\frac{v_f}{\lambda_f} + \frac{(1 - v_f)}{\lambda_p} \right)^{-1}$	Eş.2
Geometrik ortalama	$\lambda = \lambda_f^{v_f} \cdot \lambda_p^{(1-v_f)}$	Eş.3
Maxwell-Eucken modeli	$\lambda = \lambda_p \frac{[2\lambda_p + \lambda_f + 2V_f(\lambda_f - \lambda_p)]}{[2\lambda_p + \lambda_f - V_f(\lambda_f - \lambda_p)]}$	Eş.4
Lewis and Nielsen modeli	$\lambda = \lambda_p \left(\frac{1 + A \cdot B \cdot V_f}{1 - B \cdot \psi \cdot V_f} \right)$ <i>burada</i> $B = \frac{\lambda_f/\lambda_p - 1}{\lambda_f/\lambda_p + A}$ <i>ve</i> $\psi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_m}{\phi_m^2} \right) V_f$	Eş.5
Russel modeli	$\lambda = \lambda_p \left[\frac{V_f^{2/3} + (\lambda_p/\lambda_f)(1 - V_f^{2/3})}{V_f^{2/3} - V_f + (\lambda_p/\lambda_f)(1 + V_f - V_f^{2/3})} \right]$	Eş.6

Tablo 3'deki λ , λ_p , ve λ_f sırasıyla kompozit, polimer ve takviye malzemesinin ısı iletim katsayıları, V_f ise takviye malzemesinin hacimsel oranıdır. Lewis and Nielsen modelinde verilen A ve ϕ_m sabit değerler olup bor takviyeli kompozit malzemelerin teorik hesaplamaları için $A=1.5$ ve $\phi_m=0.637$ olarak alınmıştır.

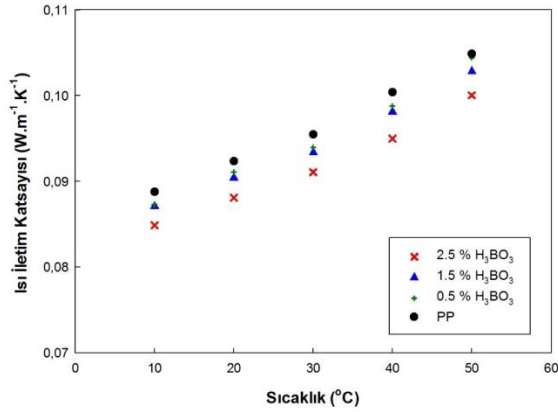
3. BULGULAR VE YORUMLAR

Üretilen H_3BO_3/PP kompozit numunelerin ısı iletim katsayılarını 10-50 °C arasında değişen beş farklı ortalama sıcaklık değerinde ölçülerek sonuçları Şekil 5'de gösterilmiştir. Şekil 5'de verilen bu sonuçlar, 0.5%, 1.5% ve 2.5% takviye oranlarının tamamı için kompozit malzemenin ısı iletim değerinin sıcaklık doğrusal olarak arttığı göstermektedir. Ayrıca takviye oranıyla kompozit malzemelerin ısı iletim katsayılarının düştüğü de Şekil 5'de görülmektedir. Takviyesiz durumdaki PP'in ısı iletim değeri $0.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ seviyelerinde iken 2.5% H_3BO_3 takviyesiyle bu değer $0.085 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ seviyelerine kadar düşmüştür. Bu durum, H_3BO_3 ısı iletim katsayısının PP'in ısı iletim katsayısından daha düşük olmasının bir sonucu olarak yorumlanabilir. Kompozit malzemenin ısı iletim

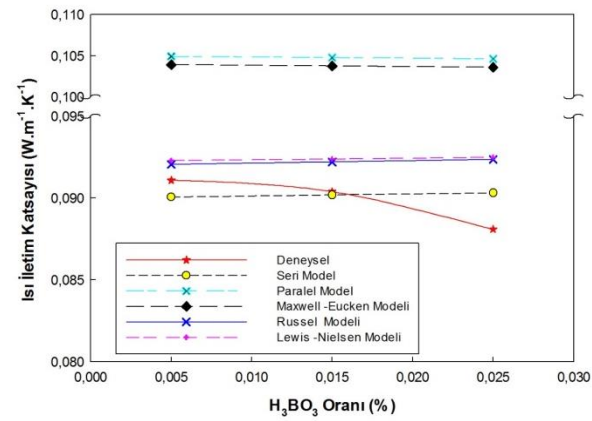
katsayısındaki azalma 0.5%, 1.5% ve 2.5% oranlarının tümü için geçerli olup H_3BO_3 ilavesinin kompozit malzemenin ısı iletim katsayısını doğrusal olarak düşüreceği görülmektedir.

Literatürde polimer matrisli kompozit üretiminde özellikle bor nitrürün takviye malzemesi olarak kullanımına ilişkin deneysel çalışmaların olduğu görülmekle birlikte borik asidin kullanımına ilişkin çalışmaların olmadığı görülmüştür. Bu nedenle literatürde herhangi bir deneysel çalışma ile karşılaştırma imkanı bulunamamıştır. Ancak tüm kompozit malzemelerde olduğu gibi polimer esaslı kompozit malzemelerin de teorik ısı iletim katsayısının tahminine yönelik olarak kullanılan ve bazıları Tablo 3'de verilmiş olan efektif ısı iletim katsayısı modelleri mevcuttur. Bu efektif ısı iletim katsayısı modelleri ile deneysel sonuçlarının karşılaştırması yapılarak Şekil 6'da gösterilmiştir. Şekil 6 incelendiğinde, üretilen numuneler üzerinde yapılan deneysel ölçüm sonuçlarında olduğu gibi, efektif ısı iletim katsayısı modellerinde de kompozit malzemenin ısı iletim değerinin H_3BO_3 takviye miktarıyla ters orantılı olarak değiştiğini göstermektedir. Şekil 6'da karşılaştırmalı olarak verilen efektif ısı iletim katsayısı

modellerinin, takviye oranının düşük olması nedeniyle yakın sonuçlar verdiği görülmektedir. Karşılaştırılan modeller arasında seri modelin deney sonuçlarına daha yakın değerler verdiği ifade edilebilir. Ancak daha öncede ifade edildiği gibi takviye oranlarının düşük olması modelin tüm takviye oranları için yeterli olmayabileceğini göstermektedir.



Şekil 5: H₃BO₃/PP kompozitlerin ısı iletim katsayısının takviye oranına ve sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 6: H₃BO₃/PP kompozit ısı iletim katsayısının teorik modeller ile karşılaştırılması

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Deneyel olarak yapılan bu çalışmada, daha önce polimer esaslı kompozit malzeme üretiminde takviye malzemesi olarak kullanılmamış olan kristal haldeki H₃BO₃ üç farklı oranda, 0.5, 1.5 ve 2.5%, polipropilen içerisine takviye edilerek H₃BO₃/PP kompozit üretimi gerçekleştirilmiş ve üretilen kompozit malzemelerin mikro yapıları ve ısı iletim katsayıları deneysel olarak incelenmiştir. Yapılan bu çalışma ile;

- Granül şeklindeki H₃BO₃'in polimer esaslı kompozit malzeme üretiminde takviye malzemesi olarak kullanılmasının mümkün olduğu görülmüştür.
- H₃BO₃'in PP'nin ısı iletim özelliğini düşürdüğü yani yalıtım özelliğini iyileştirdiği ve kompozit malzemenin ısı iletim katsayısının H₃BO₃ oranıyla doğrusal olarak azaldığı gerek deney sonuçlarından gerekse de efektif ısı iletim katsayısı modellerinden görülmüştür.
- PP'in ortalama 20°C sıcaklıkta 0,0923 W.m⁻¹.K⁻¹ olarak ölçülen ısı iletim katsayısı, 2.5% H₃BO₃ takviyesi ile 0.0081 W.m⁻¹.K⁻¹ seviyesine kadar inmiştir.

Sonuç olarak, H₃BO₃'in takviyesinin H₃BO₃/PP kompozitlerinin ısı iletim katsayısını düşürdüğü, bu açıdan incelendiğinde de özellikle yalıtımın ve enerji tasarrufunun önemli olduğu noktalarda kullanılmasının katkısız durumdaki PP'e göre daha fazla enerji tasarrufu ve yalıtım sağlayabileceği görülmüştür.

REFERANSLAR

- [1] S. Zhang, X. Y. Cao1, "The effects of particle size and content on the thermal conductivity and mechanical properties of Al₂O₃/high density polyethylene (HDPE) composites", Express Polymer Letters Vol.5, No.7, 581–590, 2011.
- [2] Wenying Zhou, Shuhua Qi, Qunli An, Hongzhen Zhao, Nailiang Liu, "Thermal conductivity of boron nitride reinforced polyethylene composites", Materials Research Bulletin, Volume 42, Issue 10, Pages 1863–1873, 2 October 2007.
- [3] W. Zhou, S. Qi, Q. An, H. Zhao, N. Liu, "Thermal conductivity of boron nitride reinforced polyethylene composites", Materials Research Bulletin, 42(10), 1863–1873, 2007.
- [4] S. Li, S. Qi, N. Liu, P. Cao, "Study on thermal conductive BN/novolac resin composites", Thermochimica Acta 523-1, 111-115, 2011.
- [5] Wenying Zhou, Shuhua Qi, Haidong Li, Shiyu Shao, "Study on insulating thermal conductive BN/HDPE composites", Thermochimica Acta 452, 36-42, 2007.
- [6] S. Azeem, M. Zain-ul-abdein, "Investigation of thermal conductivity enhancement in bakelite-graphite particulate filled polymeric composite", International Journal of Engineering Science, 52, 30–40, 2012.
- [7] Ji-Zhao Liang, Yu-Lin Qiu, "Thermal conductivity of graphite-filled LDPE composites", Polymer Bulletin, 72, 1723–1734, 2015.
- [8] D. Kumlutas, I. H. Tavman, "A numerical and experimental study on thermal conductivity of

- particle filled polymer composites, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 19-4, 441-455, 2006.
- [9] K. A. Boudenne, L. Ibos, "Thermophysical properties of polyethylene filled with metal coated polyamide particles", *European Polymer Journal*, 43, 2443–2452, 2007.
- [10] B. Weidenfeller, M. Hofer, F. R. Schilling, "Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat capacity of particle filled polypropylene", *Composites Part A* 35, 423–429, 2004.
- [11] M. Wang, Q. Kang, N. Pan, "Thermal conductivity enhancement of carbon fiber composites", *Applied Thermal Engineering*, 29, 418–421, 2009.
- [12] J.-Z. Liang, "Thermal conductivity of PP/Al(OH)₃/Mg(OH)₂ composites", *Composite Part B Engineering*. 44, 248-252, 2013.
- [13] S.Y. Fu, Y.W. Mai, "Thermal conductivity of misaligned short-fiber-reinforced polymer composites", *Journal Applied Polymer Science* 88(6), 1497–1505, 2003.
- [14] S. Naficy, H.Garmabi, "Study of the effective parameters on mechanical and electrical properties of carbon black filled PP/PA6 microfibrillar composites", *Composites Science and Technology* 67, 3233–3241, 2007.
- [15] M. Lia, Y. Wan, Z. Gao, G. Xiong, X. Wang, C. Wan, H. Luo, "Preparation and properties of polyamide 6 thermal conductive composites reinforced with fibers", *Materials and Design*, 51, 257–261, 2013.
- [16] H. S. Tekce, D. Kumlutas and I. H. Tavman, "Effect of Particle Shape on Thermal Conductivity of Copper Reinforced Polymer Composites," *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 26, No. 1, pp. 113-121, 2007.
- [17] W. Cheewawuttipong, D. Fuoka, S. Tanoue, H. Uematsu, Y. Iemoto, "Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene/Boron Nitride Composites", *Energy Procedia* 34, 808-817, 2013.
- [18] P.M. Visakh, O. B. Nazarenko, Y. A. Amelkovich, T. V. Melnikova, "Thermal properties of epoxy composites filled with boric acid", *Materials Science and Engineering*, 81, 2015.
- [19] ISO 8301, Thermal insulation - Determination of steady - State thermal resistance and related properties - Heat flow meter apparatus, Technical Committee ISO/TC 163 (1991)
- [20] A. Öchsner, G. E. Murch, M. J. S. de Lemos, *Cellular and Porous Materials*, Wiley-VCH, 2008.