

UV YAŞLANDIRMA UYGULANAN POLİPROPİLEN/ÇİNKO BORAT (ZnHBO₃) POLİMER KOMPOZİTLERİNİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Elif ULUTAŞ^{1,a,*}, Münir TAŞDEMİR^{1,b}

¹Marmara Üniversitesi TF Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Maltepe İSTANBUL

^aelif.ulutas@marmara.edu.tr, ORCID: 0000-0001-7753-8878

^bmunir@marmara.edu.tr, ORCID: 0000-0001-8635-7251

ÖZET

Plastik malzemelerin gün geçtikçe artan bir kullanım alanına sahip olmaları ve teknolojiadaki yeni gelişmeler, plastik sektörünü sürekli bir gelişim içine sokmuştur. Üretim yöntemi açısından geniş yelpazeye sahip olan plastikler aynı zamanda kimyasal ve fiziksel özelliklerinin istenilen yönde değiştirilebilir olması sebebiyle geleneksel malzemelerin yerini almıştır. Üretim aşamasında fonksiyonel dolgu-katkı maddeleri kullanıldığında meydana gelen yapısal değişiklikler, elde edilen yeni plastiğin birçok mekanik ve fiziksel özelliğinde gelişmelere sebep olur. Ayrıca sahip olduğu yeni bileşim ve özellikler sebebiyle yapı malzemesi olarak kullanılan polimer kompozitlerin yalnızca mekanik özelliklerine odaklanmak yerine ultraviyole (UV) radyasyonu öncesi ve sonrası mekanik özelliklerinin araştırılması oldukça önemli bir konudur. Polimerlerde katkı miktarının ve UV radyasyonunun etkisini incelemek amacıyla; bu çalışmada farklı konsantrasyonlara sahip (%5, 10, 15, 20) çinko borat (ZnHBO₃) ve polipropilen (PP) ile üretilen polimer kompozitlere 70°C sıcaklıkta 15 ve 30 gün boyunca UV uygulanarak kompozitlerin özellikleri araştırılmıştır. Numunelerin mekanik davranışını incelemek için çekme, sertlik, darbe, yoğunluk testi yapılmıştır. Ayrıca polimer kompozitlerin mikroyapı incelemesi taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile yapılmıştır. Sonuçlar; maksimum katkı ilavesiyle saf PP'ye ait 746 MPa elastiklik modülünün %30 oranında arttığını göstermektedir. Aynı zamanda polimere kıyasla daha yüksek yoğunluğa sahip olması sebebiyle %20 ZnHBO₃ ilavesi saf PP'nin yoğunluğunu yaklaşık %3 oranında artırmıştır. UV yaşlandırma; polimer kompozitlerin % uzama ve darbe mukavemeti değerini azaltırken, sertlik, elastiklik modülü, akma ve kopma mukavemetinde artışa sebep olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Polipropilen, polimer kompozit, çinko borat, mekanik özellikler, UV yaşlandırma

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)

Atıf (Citation): Ulutaş, E., Taşdemir, M., "UV Yaşlandırma Uygulanan Polipropilen/Çinko Borat (ZnHBO₃) Polimer Kompozitlerinin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi", UMÜFED Uluslararası Batı Karadeniz Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 5(2): 65-78, 2023.

Geliş (Received): 26/10/2022

Kabul (Accepted): 2/10/2023

Yayın (Published): 31/12/2023

EFFECT OF UV AGING ON MECHANICAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE/ZINC BORATE (ZnHBO₃) POLYMER COMPOSITES

ABSTRACT

The fact that plastic materials have an increasing usage area and new developments in technology have brought the plastics industry into a continuous development. Plastics, which have a wide range in terms of production method, have also replaced traditional materials because their chemical and physical properties can be changed in the desired direction. The structural changes that occur when functional filler-additives are used during production cause improvements in many mechanical and physical properties of the new plastic obtained. In addition, it is a very important issue to investigate on their mechanical properties before and after UV radiation, rather than focusing only the mechanical properties of polymer composites used as building materials due to their new composition and properties. In order to examine the effect of additive amount and UV radiation on polymers; In this study, the properties of polymer composites produced with different concentrations (5, 10, 15, 20%) of zinc borate (ZnHBO₃) and polypropylene (PP) were investigated by applying UV at 70°C for 15 and 30 days. In order to examine the mechanical behavior of the samples tensile, hardness, impact and density tests were carried out. In addition, the microstructure examination of polymer composites was made with a scan electron microscope (SEM). The results show that the 746 MPa elastic modulus of pure PP increases by 30% with the addition of maximum additives. At the same time, since it has a higher density compared to polymer, the addition of 20% ZnHBO₃ increases the density of pure PP by approximately 3%. While UV aging reduces the % elongation and impact strength values of polymer composites, it causes an increase in hardness, elastic modulus, yield and breaking strength.

Keywords: Polypropylene, polymer composites, zinc borate, mechanical properties, UV aging.

1. GİRİŞ

Polimerler kolay işlenebilmeleri, düşük maliyeti, yüksek korozyon direnci, hafifliği birçok avantajı sebebiyle günlük hayatta ve endüstride geniş kullanım alanına sahiptir [1]. Bu olumlu özelliklerinin yanı sıra endüstride kullanılırken çoğu zaman istenilen özelliği vermez ve beklentileri karşılamaz. Bu gibi durumlarda, mekanik ve fiziksel özelliklerinde bulunan sınırlamaları hafifletmek ve uygulama alanını genişletmek için çeşitli boyutlarda dolgu ve katkı maddeleri eklenmektedir [2,4]. Geleneksel dolgu malzemelerine kıyasla nano boyutlu parçacıklar, kompozitlerin özelliklerini geliştirmede, olumlu etkiye sahip alternatif bir malzeme türüdür. Özellikle düşük maliyetli oluşu sebebiyle termoplastik esaslı dolgu, mineral, reçine

içeren kompozitler yaygın olarak kullanılmaktadır [6,8]. Polimerlerin özelliklerini geliştirmede kullanılan SiO₂, ZnO, CaCO₃, ZnHBO₃, ve karbon fiberler dolgu ve katkı malzemesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Diğer katkı malzemelerine kıyasla bor ve bor bileşiklerinin katkı malzemesi olarak kullanılması alanında literatürde daha az çalışma bulunmaktadır [7, 9-12]. Takviye malzemesinin polimerler üzerindeki etkisini incelemek amacıyla bu çalışmada ZnHBO₃ ve matris malzemesi olarak da PP kullanılmıştır. PP çok iyi şekilde dengelenmiş mekanik ve fiziksel özellikleri, kolay işlenebilir olması ve diğer polimerlere kıyasla düşük maliyetli olması sebebiyle kompozit üretiminde sıklıkla tercih edilmektedir. Ayrıca mühendislik plastikleri ile kıyaslandığında daha düşük yoğunluğa sahip olması, ağırlığın önemli olduğu noktalarda PP için avantaj sağlamaktadır [13-15].

Sahip olduğu bileşim ve özellikleri sayesinde yapı malzemesi olarak kullanılan polimer kompozitler için takviye miktarı önemli bir araştırma konusudur. Bunun yanı sıra özellikle dış mekan uygulamalarında kullanılan ve çevresel etkilere (sıcaklık, UV radyasyon, değişken hava koşulları vb.) maruz kalan malzemeler için kullanım öncesi ve sonrası mekanik özelliklerin gözlemlenmesi oldukça önemlidir. Güneş ışığından gelen ultraviyole ışınlarına aşırı maruz kalan polimerik malzemelerde bozulma süreçlerinin daha hızlı olduğu bilinmektedir. Polimer zincirlerinin kırılmasına sebep olan UV, molekül ağırlığında azalmayı ve dolayısıyla fiziksel ve mekanik özelliklerde bozulmayı beraberinde getirir [16-18]. UV ışığının polimer üzerindeki etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada [19] düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), polistiren (PS) ve PP ince filmlere belirli aralıklarla 280 nm'de UV radyasyonu uygulanmıştır. Mekanik özelliklerdeki bozulmalar; UV ışınımının plastik özelliklerinde azalmaya ve kademeli kırılma eğilimine yol açarak mikroplastik oluşumuna yol açtığı önemli bir kanıtı olarak gösterilmiştir. Takviye elemanının etkilerinin incelendiği Yerleşen ve Taşdemir'e [9] ait bir çalışmada HDPE'ye farklı oranlarda çinko borat ve çinko oksit ilave edilerek elde edilen kompozitlerin mekanik ve morfolojik özellikleri araştırılmıştır. Eriyik karıştırma yöntemi ile hazırlanan kompozitlerde, ZnO ve ZnHBO₃ partiküllerinin artması elastiklik modülünde artışa sebep olmuştur. Aynı zamanda HDPE matrisindeki ZnO ve ZnHBO₃ içeriğinin artması, kompozitin sünekliğini azaltarak daha düşük uzamaya yol açmıştır. Bölek'e ait bir çalışmada [20] %1, 3, 5 oranında nano ve mikron boyutlu çinko boratın HDPE ve etilen vinil asetat (EVA) üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Her iki matriste de katkı miktarının artmasıyla kompozitlerin oksijen indeksi artış göstermiştir. Ayrıca çinko borat ilavesiyle çekme mukavemeti, kırılma mukavemeti, uzama miktarı ve İzod darbe mukavemeti azalırken,

elastiklik modülü artmıştır. EVA matrisli kompozitler için, mikron boyutlu parçacıklara kıyasla nano boyutlu parçacıklar mekanik özellikler üzerinde mikron daha az olumsuz etkiye sahiptir. HDPE matrisli kompozitlerde ise çinko borat takviyesi mekanik özellikleri azaltsa da parçacık boyut farkı önemli bir etki göstermemiştir.

Bu araştırma makalesinde; polimerlerde katkı miktarının ve UV radyasyonunun etkisini incelemek amacıyla; farklı konsantrasyonlara sahip (%5, 10, 15, 20) ZnHBO₃ ve (PP) ile üretilen polimer kompozitlere 70°C sıcaklıkta 15 ve 30 gün boyunca UV uygulanarak kompozitlerin özellikleri araştırılmıştır. Farklı oranlarda çinko borat içeren polimer kompozitlerin üretimi için ekstrüzyon makinesinde eriyik halinde karıştırma yöntemi ve test numunelerinin üretimi için ise enjeksiyon şekillendirme tekniği başarılı şekilde uygulanmıştır. Numunelerin mekanik davranışları çekme, sertlik, darbe, yoğunluk testleri ve mikro yapısı ise SEM ile incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda, takviye konsantrasyonunun ve UV uygulama sürelerinin numunelerin mekanik özellikler üzerindeki etkileri karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

2. MATERYAL VE METOD

Çalışmada kullanılan PP (Moplen EP 3307) Lyondell Basell tarafından temin edilmiştir ve polimerin yoğunluğu 0.9 g/cm³, ergime akış indeksi değeri 15 g/10dk (230°C, 2.16 kg) ve ısıl çarpılma sıcaklığı (0.45 MPA, unannealed) 95°C'dir. Yapısında B₂O₃ %45.0-48.0 ve ZnO %37.5-39.0 bulunduran ZnHBO₃ Jinan ShiChao Chemical Co., Ltd. (Çin) tarafında temin edilmiştir ve özgül ağırlığı 2.72 g/cm³, partikül çapı ≤ 5.0µ'dir. Polimer kompozit üretiminden önce polipropilen ve çinko borat, etüvde 105°C sıcaklıkta 24 saat boyunca kurutuldu. Katı bileşimlerin ilk karıştırma işlemi, LB-5601 (The Patterson-Kelley Co., Inc.USA) marka karıştırıcıda 20 dk boyunca yapıldı.

Çizelge 1. PP/ZnHBO₃ polimer kompozitlerin ağırlıkça karışım oranları

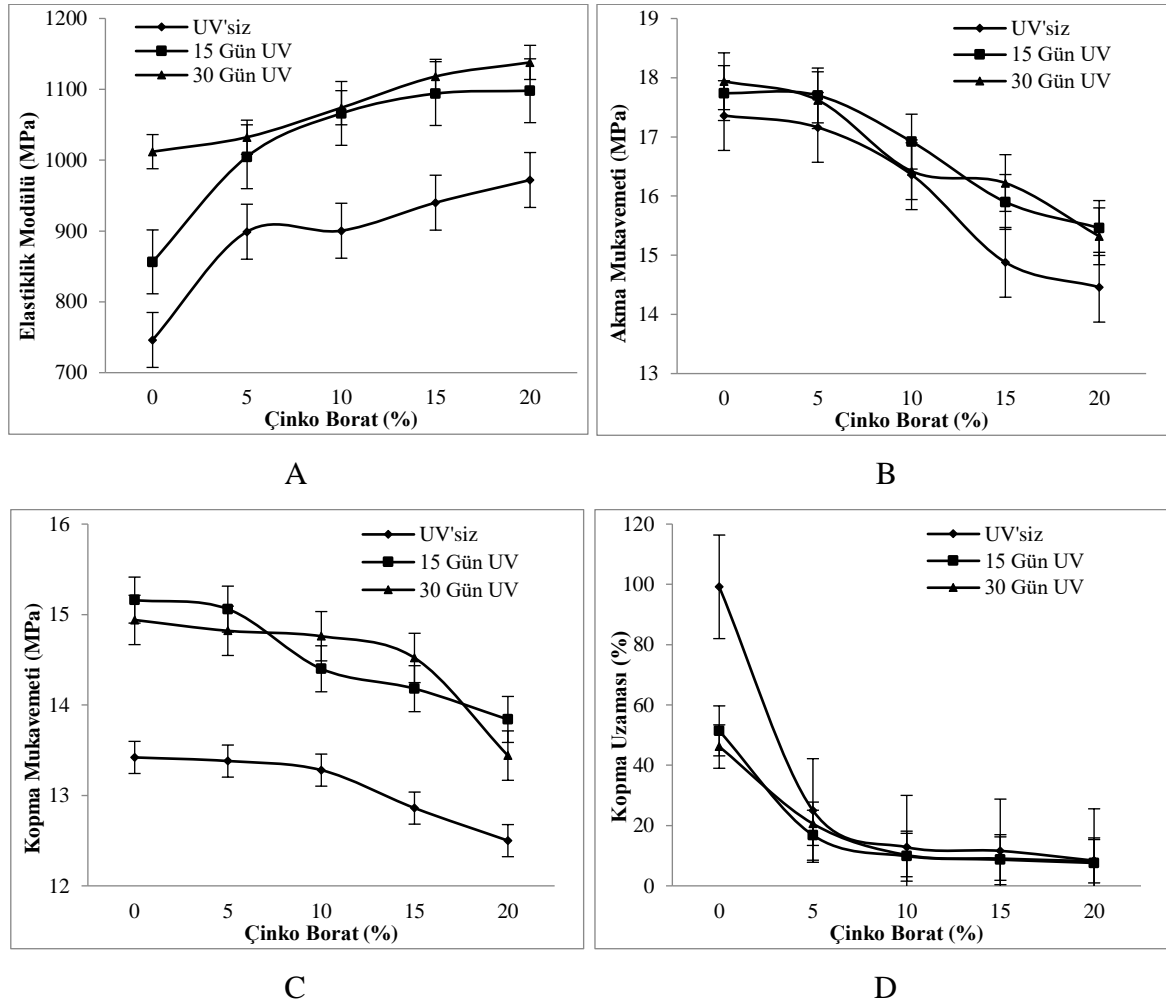
Gruplar	Polipropilen (%)	ZnHBO ₃ (%)
1	100	-
2	95	5
3	90	10
4	85	15
5	80	20

Çizelge 1’de belirtilen oranlara göre hazırlanan karışım; Mikrosan marka çift vidalı ekstrüzyon makinesi (Mikrosan Instrument Inc. Turkey) kullanılarak 180-220°C sıcaklık arasında 15 bar basınçta ve 20 dev/dk dönüş hızında karıştırılmıştır. Homojen bir karışım elde etmek amacıyla yapılan bu işlem sonucunda PP/ZnHBO₃ polimer kompozitleri üretilmiştir. Ekstrüzyonda soğutma esnasında suya maruz kalan kompozitlerin yapısında barındığı suyu uzaklaştırmak için granüller etüvde yeniden kurutulmuştur. Standartlara uygun test numunelerinin üretimi; 180-220°C sıcaklıkları arasında, 90-100 bar basınçta ve 20 dev/dk hızında enjeksiyon makinesinde yapılmıştır. Üretilen test numunelerine çekme, sertlik, darbe ve yoğunluk testleri yapılmıştır. Polimer kompozitlerin mikroyapı incelemesi için SEM kullanılmıştır. Aynı üretim yöntemi ile elde edilen PP/ZnHBO₃ polimer kompozitleri fiziksel özellikleri Effect of UV Aging on the Physical Properties of Polypropylene/Zinc Borate Polymer Composites isimli makalede yer almaktadır [21]. Çekme testleri ASTM D638 standardına uygun olarak Zwick Z010 marka test cihazında (Zwick, Almanya), 50 mm/dk çekme hızında ve oda sıcaklığında yedi numunenin ortalaması alınarak yapılmıştır. Yapılan çekme testi sonucunda numunelere ait elastiklik modülü, %uzama, akma ve çekme mukavemeti değerleri elde edilmiştir. ASTM D2240 standardına göre yapılan sertlik testleri; sert plastikler için uygun olan D tipi durometre ve Zwick marka test cihazı ile (Zwick, Almanya) altı ölçümün ortalaması alınarak yapılmıştır. Zwick B5113 marka test cihazı (Zwick, Almanya) kullanılarak ASTM D256 standardına göre oda sıcaklığında yapılan çentikli İzod darbe testleri ile malzemelerin kırılma davranışı incelenmiştir. ISO 2781 standardına göre yapılan yoğunluk tayini üç numunenin ortalaması alınarak yapılmıştır. UV yaşlandırma işlemi için kullanılan Devotrans marka ön ısıtmalı UV test kabini ışık mesafesi 50 mm olarak ayarlanmıştır ve Osram 300W ultra-vitalux marka lamba kullanılmıştır. ASTM D5208 standardına göre uygulanan işlemde 70°C sıcaklıkta, 15 ve 30 gün boyunca yaşlandırma yapılmıştır. Mikroyapı incelemesinden önce PP/ZnHBO₃ polimer kompozitlerin kırık yüzeyleri, elektriksel şarjı önlemek için Polaron SC7640 (İngiltere) marka cihaz kullanılarak altın-paladyum karışımı ile 20Å kalınlığında kaplandı. Hazırlanan numunelerin yüzeyleri, FEI Sirion XL30 FEG (Nederland) SEM ile 20 kV gerilim altında incelenmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

PP/ZnHBO₃ polimer kompozitlerin elastiklik modülü ile çinko borat yüzdesi arasındaki ilişki Şekil 2-A’da gösterilmektedir. ZnHBO₃’nin PP matrisine dahil edilmesiyle kompozitin

elastiklik modülünün arttığı tespit edilmiştir. Ağırlıkça %5, 10, 15, 20 ZnHBO₃ içeren UV uygulanmamış numunelere ait elastiklik modülü sırasıyla 879, 900, 940, 972 MPa ve saf PP'nin elastiklik modülü 746 MPa olarak ölçülmüştür. Saf PP'nin elastiklik modülü ile karşılaştırıldığında, bu değer ağırlıkça %20 ZnHBO₃ konsantrasyonuna sahip kompozitler için %30 oranında artmıştır. Özkaraca [22] ZnHBO₃ ve antimon trioksitin (AO) ABS'nin özelliklerine etkisini incelediği çalışmada takviye miktarının ilave edilmesiyle elastiklik modülünün arttığını gözlemlemiştir. AO ve ZnHBO₃ partiküllerinin zincir moleküllerinin hareketliliğine engel olan sertleştirici etkisinden dolayı elastiklik modülünün arttığı sonucuna ulaşmıştır. Benzer şekilde UV yaşlandırma süresi elastiklik modülü üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir. Ağırlıkça %20 ZnHBO₃ içeren UV'siz, 15 ve 30 gün UV uygulanmış polimer kompozitlerin elastiklik modülü sırasıyla 972, 1098 ve 1038 MPa olarak ölçülmüştür. UV yaşlandırma süresi artışına bağlı olarak elastiklik modülü de artış göstermiştir.



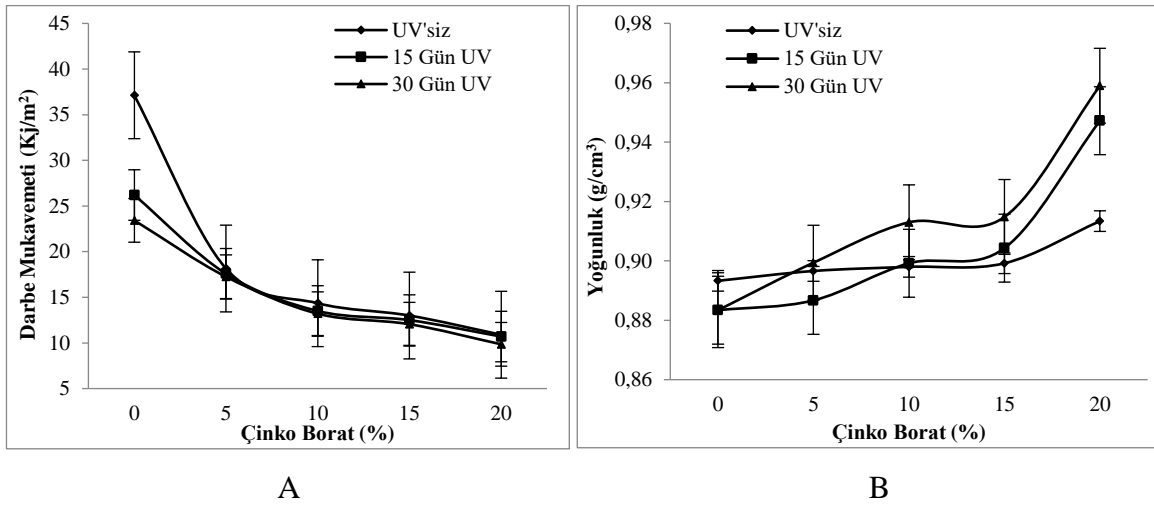
Şekil 2. PP/ZnHBO₃ polimer kompozitlerin çekme testi sonuçları

Akma mukavemeti ile çinko borat konsantrasyonu arasındaki ilişki Şekil 2-B'de gösterilmektedir. ZnHBO₃'ün PP matrisine dahil edilmesiyle kompozitin akma dayanımının düştüğü tespit edilmiştir. Saf PP'nin akma dayanımı ile karşılaştırıldığında, ağırlıkça %20 ZnHBO₃ konsantrasyonuna sahip kompozitler için bu değer %17 azalmıştır. Şekil 2-C'de verilen polimer kompozitlerin kopma mukavemeti sonuçları incelendiğinde akma mukavemeti ile benzer değişimler tespit edilmiştir. ZnHBO₃'ün PP matrisine dahil edilmesiyle kompozitin kopma mukavemetinin azaldığı görülmüştür. Saf PP'nin kopma mukavemeti ile karşılaştırıldığında, ağırlıkça %20 ZnHBO₃ konsantrasyonuna sahip kompozitler için bu değer %7 azalmıştır. Jiang ve arkadaşları [23] doymamış polyestere montmorillonit ve çinko borat katarak elde ettikleri polimer kompozitlerin mekanik özelliklerini incelediği çalışmada benzer sonuçlara ulaşmışlardır. Çekme testi sonuçlarına göre; %2 oranında çinko borat, polyesterin çekme mukavemetinde azalmaya sebep olmuştur. Başka bir çalışmada Ahmad Ramazani ve arkadaşları [24]; bir dolgu maddesi karışımı olan çinko borat ve alüminyum hidroksitin PP üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Dolgu miktarının artması, tüm numunelerde çekme mukavemetinde ve kopma uzamasında azalmaya neden olurken, çekme modülünü artırmıştır. UV uygulamaları incelendiğinde; işlem görmemiş numunelere kıyasla UV uygulanmış numunelerin akma ve kopma mukavemetleri daha yüksektir. Fakat 15 ve 30 gün UV uygulanan numuneler kendi aralarında karşılaştırıldığında akma ve kopma mukavemeti için düzensiz değişimler mevcuttur. Saf PP ve %5 dolgu bulduran numuneler için kopma mukavemeti 15 gün UV uygulanmış numunelerde daha yüksek iken, dolgu miktarının artmasıyla bu değer hızlı bir düşüş göstermiştir. Takviyeli numuneler için en yüksek kopma mukavemeti %5 dolgu içeren 15 günlük UV uygulanan kompozit malzemelerde görülmüştür. Kotek ve arkadaşları çalışmalarında [25] UV yaşlandırmanın PP üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Yaşlandırma işlemi 80°C sıcaklıkta ve 24, 96, 264, 720 saat bekleme sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan test sonuçlarına göre bekleme süresinin artışına bağlı olarak polimerin çekme mukavemeti değerinin arttığı görülmüştür. Şekil 2-D'de verilen %uzama değerleri ve ZnHBO₃ konsantrasyonu arasındaki ilişki incelendiğinde; dolgu miktarının artmasıyla kompozitin %uzamasının azaldığı tespit edilmiştir. Ağırlıkça %5, 10, 15, 20 ZnHBO₃ içeren UV uygulanmamış numunelere ait %uzama değerleri sırasıyla %25, 13, 11.6, 8.4 ve saf PP'nin %uzama değeri %99.2 olarak ölçülmüştür. Ayrıca UV yaşlandırma süresi arttıkça kompozitlerin %uzama değerleri azalmaktadır. Ağırlıkça %20 ZnHBO₃ içeren UVsiz, 15 ve 30 gün UV uygulanmış polimer kompozitlerin %uzama değerleri sırasıyla %8.4, 8 ve 7,6 olarak

ölçülmüştür. UV yaşlandırma süresinin incelendiği benzer bir çalışmada; Taşdemir [26] kırmızı çamur takviyeli akrilonitril bütadien stiren (ABS) kompozitlere uyguladığı UV ışını sonucunda UV süresinin %uzama değeri üzerinde etkili olduğunu görmüştür. Yapılan testler sonucunda bekleme süresi arttıkça bu değerin azaldığı tespit edilmiştir. Ainali ve arkadaşlarına ait bir çalışmada [19]12 farklı polimerlerin UV yaşlandırma altındaki davranışları incelenmiştir. Çalışmada kullanılan her bir polimere 0, 10, 20 ,30, 40, 50 ,60 gün süreli UV yaşlandırma sonucunda çekme testi yapılmıştır. Test sonuçlarına göre UV ışınlarının polimerlerin uzama davranışını olumsuz yönde etkilediği bunun yanı sıra elastiklik modülü değerlerini artırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca kopma ve akma mukavemeti değerleri UV süresindeki artışa bağlı olarak düzensiz değişim göstermiştir. Meydana gelen artış ve azalmalar, ilk ışınlama sonrasında bozulan moleküllerin çapraz bağlanma sonucunda yeniden kristalleşmesinden kaynaklanmaktadır.

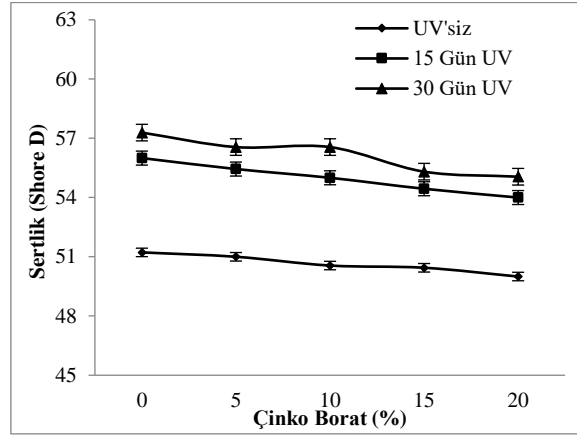
PP/ZnHBO₃ polimer kompozitlerin İzod darbe mukavemeti ile çinko borat yüzdesi arasındaki ilişki Şekil 3-A'da gösterilmektedir. Yapılan test sonuçlarında; ZnHBO₃ konsantrasyonunun artışına bağlı olarak İzod darbe dayanımının azaldığı tespit edilmiştir. UV yaşlandırma yapılmamış ve yapısında ağırlıkça %5, 10, 15, 20 oranında ZnHBO₃ bulunduran polimer kompozitlerin İzod darbe dayanımı sırasıyla 18, 14.4, 13, 11 kJ/m² ve saf PP'nin darbe mukavemeti 37,1 kJ/m² olarak ölçülmüştür. Saf PP'nin İzod darbe mukavemeti ile karşılaştırıldığında, ağırlıkça %20 ZnHBO₃ konsantrasyonuna sahip kompozitler için bu değer %70 azalmıştır. Ayrıca, UV yaşlandırma süresinin artmasıyla kompozitlerin İzod darbe mukavemetinin azaldığı görülmüştür. Ağırlıkça %20 ZnHBO₃ içeren UVsiz, 15 ve 30 gün UV uygulanmış polimer kompozitlerin İzod darbe mukavemeti değerleri sırasıyla 10.9, 10.7, 9.9 kJ/m² olarak ölçülmüştür. Ersoy ve Taşdemir [7] çinko boratın HDPE üzerindeki etkilerini incelediği çalışmada parçacık konsantrasyonu ağırlıkça %0'dan %20'ye yükseldikçe darbe mukavemetinin azaldığını tespit etmişlerdir. Bor atığının dolgu malzemesi olarak kullanıldığı Öztürk'e ait bir çalışmada [27], %10, 20, 30, 40 oranında takviye içeren PP kompozitler üretilmiştir. Benzer şekilde takviye miktarının artmasıyla darbe mukavemetinin azaldığı tespit edilmiştir. PP/ZnHBO₃ polimer kompozitlerin yoğunluk ile çinko borat yüzdesi arasındaki ilişki Şekil 3-B'de gösterilmektedir. ZnHBO₃'nin PP matrisine ilave edilmesiyle kompozitin yoğunluğunun arttığı tespit edilmiştir. UV yaşlandırma yapılmamış ve yapısında ağırlıkça %5, 10, 15, 20 oranında ZnHBO₃ bulunduran polimer kompozitlerin yoğunlukları sırasıyla 0.8867, 0.8980, 0.8992 ve 0.9134 g/cm³ ve saf PP'nin yoğunluğu 0,8933 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Saf

PP'nin yoğunluğu ile karşılaştırıldığında, ağırlıkça %20 ZnHBO₃ konsantrasyonuna sahip kompozitler için yoğunluk %4 artmıştır. Benzer şekilde UV yaşlandırma süresindeki artışa bağlı olarak kompozitlerin yoğunluğu da artış göstermiştir. Ağırlıkça %20 ZnHBO₃ içeren UV'siz, 15 ve 30 gün UV uygulanmış polimer kompozitlerin yoğunluğu sırasıyla 0.9134, 0.9472 ve 0.9590 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Gulmine ve arkadaşları [28] hava koşullarının farklı polimerler üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. LDPE, HDPE ve LLDPE numuneler 60°C sırasıyla 12, 24, 50, 100, 200, 400 ve 800 saat süreyle UV yaşlandırma işlemine tabi tutulmuştur. Her bir polimerin yoğunluğu UV'ye maruz kalma süresiyle birlikte artmıştır.



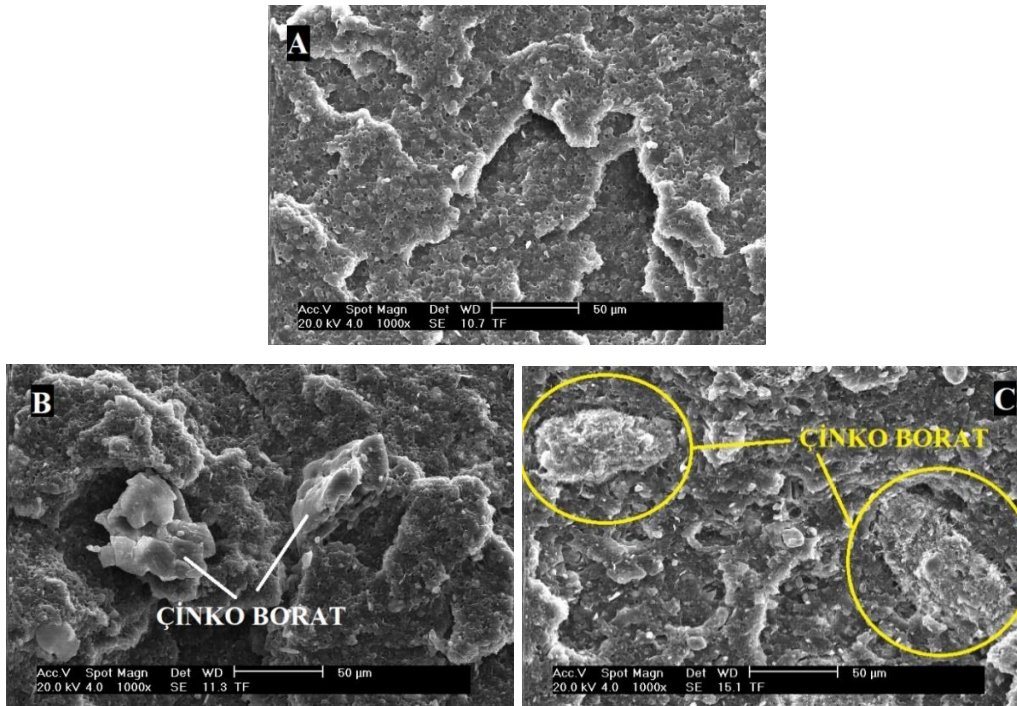
Şekil 3. PP/ZnHBO₃ polimer kompozitlerin İzod darbe dayanımı ve yoğunluk değerleri

Şekil 4'te verilen polimer kompozitlere uygulanan sertlik testi sonuçları incelendiğinde UV uygulanmamış numuneler için ZnHBO₃'ün PP matrisi üzerinde belirgin bir etkiye sahip olmadığı görülmektedir. UV yaşlandırma yapılmamış ve yapısında ağırlıkça %5, 10, 15, 20 ZnHBO₃ bulunan kompozitlerin sertlikleri sırasıyla 51, 50.6, 50.4 ve 50 Shore D ve saf PP'nin sertlik değeri 51.22 Shore D olarak ölçülmüştür. Saf PP'nin sertliği ile karşılaştırıldığında, ağırlıkça %20 ZnHBO₃ konsantrasyonuna sahip kompozitler için sertlik %2 oranında bir değişim göstermiştir. Yapılan testler incelendiğinde, UV yaşlandırma süresinin polimer kompozitin sertlik miktarı üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Ağırlıkça %20 ZnHBO₃ içeren UV'siz, 15 ve 30 gün UV uygulanmış polimer kompozitlerin sertlikleri sırasıyla 50, 54 ve 55.1 Shore D olarak ölçülmüştür. UV yaşlandırma süresi arttıkça kompozitlerin sertliği artmaktadır. Gulmine ve arkadaşlarına ait çalışmada [28] UV yaşlandırma süresi polimerler üzerinde benzer etki göstermiştir.



Şekil 4. PP/ZnHBO₃ polimer kompozitlerin sertlik değerleri

SEM çalışması, PP matrisinde çinko boratın dağılımını incelemek için yapılmıştır. Polimer matrisin kırık yüzeylerinde çinko borat ve PP matris arasındaki sınırlar ve kontrast açıkça görülmektedir. Şekil 5-A 1000x büyütmede saf PP'ye ait kırık yüzey görüntüsünü içermektedir. Ağırlıkça %10 dolgu içeren polimer kompozit görüntüsüne ait Şekil 5-B incelendiğinde; ZnHBO₃ partikülleri kırılma yüzeyi ve partikül çevresinde oluşan boşluklar zayıf ara yüzey bağlanması olduğunu açıkça göstermektedir. Şekil 5-C'deki görsel ağırlıkça %20 ZnHBO₃ içeren polimer kompozit numunelerine aittir. ZnHBO₃ partiküllerinin toplanmasıyla oluşan kısımlar sarı ile işaretlenmiştir. Çekme ve darbe testi sonucundaki düşüşler görseller ile desteklenmektedir.



Şekil 5. PP/ZnHBO₃ polimer kompozitlerin SEM fotoğrafları

4. SONUÇ

Çinko boratın PP üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla kompozitlere yapılan mekanik incelemeler sonucunda malzemenin elastiklik modülü, akma dayanımı, kopma dayanımı, % uzama, Izod darbe dayanımı, sertlik, yoğunluk değerleri tespit edilmiş olup morfolojik incelemesi yapılmıştır. Sonuçların tartışılmasından önce, homojen bir karışım sağlanması için kompoziti oluşturan bileşenlerin 220°C çalışma sıcaklığında ekstrüzyon makinesinde karıştırıldığı ve iyi eriyik akışın sağlanması için test numunelerinin hazırlanması sırasında enjeksiyon kalıplama sıcaklığı ve enjeksiyon basıncının 220°C ve 80-100 bar olarak belirlenmiştir. Hava şartlarının polimerler üzerindeki etkisini incelemek amacıyla üretilen test numuneleri 70°C sıcaklık 15 ve 30 gün boyunca UV kabininde yaşlandırma işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan çekme testi sonuçlarında zincir hareketliliğini engellediğinden dolayı elastiklik modülü ZnHBO₃ ilavesiyle %30 oranında artış göstermiştir. Aynı zamanda numunelerin UV ışınlarına maruz bırakılması elastiklik modülünü artırmıştır. En yüksek elastiklik modülü 30 gün UV uygulanan ve %20 ZnHBO₃ içeren numunelerde 1138 MPa olarak ölçülmüştür ve saf PP'ye kıyasla yaklaşık %52 oranında artış meydana gelmiştir. Sonuçlar; PP'ye çinko borat ilavesinin ve UV uygulamasının, kompozitlerin deformasyona karşı direnç kazanmasına neden olduğunu göstermektedir. Akma ve kopma mukavemeti değerleri UV uygulanmamış ve takviyeli gruplar için sırasıyla %17 ve %7 oranında azalmıştır. Akma mukavemetindeki düşüş, matrisin elastik deformasyona karşı yeteneğini kaybetmesine neden olan dolgu maddelerinin varlığından ve zayıf ara yüzey yapışmasından kaynaklanmaktadır. UV uygulamaları her iki değer için düzensiz değişimlere yol açmıştır. Bu durum, ilk ışınlama sonrasında bozulan moleküllerin çapraz bağlanma sonucunda yeniden kristalleşmesinden kaynaklanmaktadır. Elastiklik modülü sonuçlarıyla desteklendiği gibi, ZnHBO₃ ilavesiyle ve UV uygulama sonrası daha kırılğan hale gelen kompozitlerin uzama değerlerinde yoğun bir düşüş görülmektedir. İşlem görmemiş saf PP ile kıyaslandığında %20 ZnHBO₃ içeren numunelerin %uzama değeri UV sonrası yaklaşık %92 oranında azalmıştır. Bunun yanı sıra dolgu ilavesi ve UV uygulaması sonucu gelen yüklemeyi absorbe edemeyen polimer kompozitlerin İzod darbe mukavemeti değeri azalmıştır. Dolgu maddelerinin topaklaşması çekme ve darbe özelliklerinin azalmasına sebep olur. Darbe mukavemeti ve çekme özelliklerinde gözlemlenen olumsuz değişimler partiküllerin aglomerasyonundan kaynaklanabilir. Şekil 5'teki görüntülerde ZnHBO₃ ve matris arasında oluşan zayıf ara yüzey bağlanması ve topaklaşmalar görülmektedir. İşlem görmemiş saf PP ile kıyaslandığında %20

ZnHBO₃ ve 30 gün UV yaşlandırma yapılması darbe mukavemetinin sırasıyla %70 ve %72 azalmasına sebep olmuştur. ZnHBO₃'ün PP matrisin sertliği üzerinde belirgin bir etkiye sahip değildir. UV sonrası moleküllerde meydana gelen kristalleşmenin yanı sıra çapraz bağlanma reaksiyonları polimerin sertliğinin artmasına neden olur. Aynı zamanda UV yaşlandırma yapılan numunelerin yoğunluktaki artış, zincirlerin sıkı paketlenmesine sebep olan çapraz bağlanma reaksiyonlarına atfedilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Guo Y, Ruan K, Shi X, Yang X, Gu J, Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: A review. *Composites Science and Technology*. 193, 2020 108134
- [2] Fu S, Sun Z, Huang P, Li Y, Hu N, Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review. *Nano Materials Science*. 1, 2-30, 2019
- [3] İlhan R, Feyzullahoğlu E, Cam elyaf takviyeli polyester (CTP) kompozit malzemelerde kullanılan doğal elyaflar ve dolgu maddeleri. *El-Cezerî Journal of Science and Engineering*. 6(2), 355-381, 2019
- [4] Chae DW, Kim BC, Characterization on polystyrene/zinc oxide nanocomposites prepared from solution mixing. *Polymers for Advanced Technologies*, 15, 846-50, 2005
- [5] Yang K, Yang Q, Li G, Sun Y, Feng D, Morphology and mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. *Materials Letters*, 60, 805-809, 2006
- [6] Huang, C.K., Chen, S.W., Wei, W. C. Processing and property improvement of polymeric composites with added ZnO nanoparticles through microinjection molding. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 6009-6016, 2006
- [7] Ersoy S, Tasdemir M, Zinc oxide (ZnO), magnesium hydroxide [Mg(OH)₂] and calcium carbonate (CaCO₃) filled HDPE polymer composites: Mechanical, thermal and morphological properties. *Marmara University Journal of the Graduate School of Natural and Applied Sciences*. 24(4), 93-104, 2012
- [8] Wang Q, Chen H, Liu Y, LDPE-g-MAH prepared through solid-phase mechanochemistry and its compatibilizing effects on HDPE/CaCO₃, *Polymer-plastic Technology Engineering*. 41(2), 215-228, 2002
- [9] Yerlesen U, Tasdemir M, Effect of zinc oxide and zinc borate on mechanical properties of high density polyethylene. *Romanian Journal Of Materials*. 45(4), 364-369, 2015

- [10] Guldas A, Cankaya A, Gullu A, Guru A, Determinat, on of rheological properties of zinc borate reinforced polypropylene. Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University. 29(2), 227-234, 2014
- [11] Sun SS, Li CZ, Zhang L, Du HL, Burnell-Gray JS, Effects of surface modification of fumed silica on interfacial structures and mechanical properties of poly(vinyl chloride) composites. European Polymer Journal, 42, 1643-1652, 2006
- [12] He P, Gao Y, Lian J, Surface modification and ultrasonication effect on the mechanical properties of carbon nanofiber/polycarbonate composites. Composites Part A, 37, 1270-1275, 2006
- [13] Yetgin SH, Çolak M, Grafit katkılı polipropilen kompozitlerin mekanik ve tribolojik özelliklerinin incelenmesi. El-Cezerî Journal of Science and Engineering, 7(2), 649-658, 2020
- [14] İlhan R, Feyzulloğlu E, The wear of glass fiber reinforced polyester composite materials at different loads and speeds. El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi, 5(1), 259-266, 2018
- [15] Özcan T, Alev geciktirici katkı içeren polipropilen kompozitlerin karakterizasyonu ve yanma özelliklerinin incelenmesi. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. 2021
- [16] Lu T, Solis-Ramos E, Yi Y, Kumosa M, Uv degradation model for polymers and polymer matrix composites. Polymer Degradation and Stability, 54, 203-210, 2018
- [17] Selden R, Nystrom B, Langstrom R, Uv aging of poly(propylene)/wood-fiber composites. Polymer Composites, 25(5), 543-553, 2004
- [18] Lu T, Solis-Ramos E, Yi YB, Kumosa M, Particle removal mechanisms in synergistic aging of polymers and glass reinforced polymer composites under combined UV and water. Composites Science and Technology 153, 273-281, 2017
- [19] Ainali NM, Bikiaris DN, Lambropoulou DA, Aging effects on low- and high-density polyethylene, polypropylene and polystyrene under UV irradiation: An insight into decomposition mechanism by Py-GC/MS for microplastic analysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 158:105207, 2021
- [20] Bölek H, Production and characterization of zinc borate-polymer nano composites. Marmara University Institute For Graduate Studies In Pure And Applied Sciences. The degree of master, 2011

- [21] Ulutaş E, Taşdemir M. Effect of UV aging on the physical properties of polypropylene/zinc borate polymer composites. Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi. 12(1), 97-103, 2023
- [22] Özkaraca AÇ, Flame retardancy effects of zinc borate and nanoclay in abs, and boron compounds in PET. Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi, 2011
- [23] Jiang M, Zhang Y, Yu Y, Zhang Q, Huang B, Chen Z, Chen T, Jiang J, Flame retardancy of unsaturated polyester composites with modified ammonium polyphosphate, montmorillonite, and zinc borate. Journal of Applied Polymer Science. 136(11), 2019 47180
- [24] Ahmad Ramazani SA, Rahimi A, Frounchi M, Radman S, Investigation of flame retardancy and physical–mechanical properties of zinc borate and aluminum hydroxide propylene composites. Materials and Design, 29, 1051-1056, 2008
- [25] Kotek, J., Kelnar, I., Baldrian, J., Raab, M. Structural transformations of isotactic polypropylene induced by heating and uv light. European Polymer Journal. 40(12), 2731-2738, 2004
- [26] Taşdemir, M. Acrylonitrile butadiene styrene/red mud polymer composites:ultraviolet annealing. Advanced Science, Engineering and Medicine. 8(10), 804-809, 2016
- [27] Öztürk, M. Bor minerali atığı katkılı polipropilen kompozit malzemelerin mekanik ve tribolojik özelliklerinin incelenmesi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi, 2018
- [28] Gulmine JV, Janissek PR, Heise HM, Akcelrud L. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. Polymer Degradation and Stability. 79(3), 385-397, 2003