
	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: http://dergipark.gov.tr/saufenbilder		
	Geliş/Received 24.12.2016 Kabul/Accepted 14.08.2017	Doi 10.16984/saufenbilder.281035	

Polipropilen/huntit kompozitlerinin mekanik, fiziksel ve morfolojik özellikleri

Yasin Kanbur^{*1}, Ümit Tayfun²

ÖZ

Huntit hidromagnezit (HH) polimere eklenmeden önce, silan bağlayıcı kullanılarak polipropilen (PP) matris ile uyumlu hale getirilmiştir. Buna ek olarak, HH ile uyumlu olması amacıyla maleik anhidrit aşılanmış PP (Ma-g-PP) matrisi ile de kompozitler oluşturulmuştur. Kompozit malzemeler, sanayide en sık tercih edilen yöntem olan eriyik karıştırma metodu ile laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstruder kullanılarak, % 10 HH içerecek şekilde hazırlanmıştır. Granül haline getirilen kompozitler enjeksiyonlu kalıplama yöntemi ile şekillendirilmiştir. Hazırlanan kompozitlere sırasıyla çekme testi, dinamik mekanik analiz (DMA) ve erime akış indisi testleri uygulanmıştır. Numunelerin mekanik dayanımlarına ek olarak, dış hava şartlarında kullanımını belirlemek amacıyla su emme testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca toz parçacıkların polipropilen matris içinde dağılımını gözlemlemek amacıyla tarayıcı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, silanlanmış HH ve Ma-g-PP kullanımı ile elde edilen kompozitlerin mekanik özelliklerinde iyileşme gözlemlenmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, silanlama işlemine tabi tutulmuş huntit ve Ma-g-PP kompozitlerinde huntit parçacıklarının PP matris içerisinde iyi dağılım gösterdiği ve parçacık ile polimer yüzeylerinin uyumlu olduğunu görülmektedir. Bu sonuç mekanik özelliklerdeki iyileşmeyi desteklemektedir. Kompozitlerin erime akış değerlerinde belirgin bir değişim olmamıştır. Bu sonuç, PP matrisine huntit dolgu maddesi eklenmesiyle polimerin işlenmesinde önemli bir sorunla karşılaşılmayacağını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Polipropilen, Huntit, Yüzey Modifikasyonu, Kompozit Malzemeler

Mechanical, physical and morphological properties of polypropylene/huntite composites

ABSTRACT

Huntite hydromagnesite (HH) is compatibilised with the polypropylene (PP) matrix by using silane coupling agents before addition to polymer. In addition, composites with maleic anhydride grafted polypropylene (Ma-g-PP) matrix were prepared in order to compatible with HH. Composite materials which contain 10% HH content were prepared by using twin screw extruder which is the most common method in industry. Granulated composites were shaped with injection molding. Tensile test, dynamic mechanical analysis (DMA) and melt flow index tests were applied to composites, respectively. In addition to the mechanical properties of prepared composites, water absorption test of the composites were

* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

¹ Karabük Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Karabük

² İnovasens Bilgi Teknolojileri, Teknopark İzmir, Urla, İzmir

performed to consider their outdoor usage conditions. Scanning electron microscopy (SEM) was used to observe the dispersion of huntite particles inside the polypropylene matrix. Mechanical properties of composites obtained by using silanized huntite and Ma-g-PP were improved. SEM images show that composites which contain silanized huntite and Ma-g-PP have good dispersion of particles inside the PP matrix and particle surfaces were compatible with polymer surface. This results also support the mechanical test results. Distinct changes did not observed for the melt flow index results of the composites. This results indicate that addition of the huntite to the PP matrix causes no obvious problem to the processibility of the polymer.

Keywords: Polypropylene, Huntite, Surface Modification, Composite Materials

1. GİRİŞ

Polipropilen otomotiv [1,2], medikal [3,4], ambalaj endüstrisi gibi birçok alanda kullanılan en önemli endüstriyel polimerlerden biridir. Bazı uygulamalar için mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi gerekebilir. Bu amaçla kullanılan katkı malzemelerinden bazıları arasında karbon siyahı [5], karbon nanotüp [6], cam yünü gibi malzemeler sayılabilir. Kompozit malzemelerde kullanılan katkı malzemelerinin daha iyi sonuç vermesi için kullanılan katkı malzemesi ile polimer matrisin yüzeylerinin uyumlu olması gereklidir. Eğer matris ile katkı malzemesinin yüzeyleri uyumlu değilse bu katkı maddesinin matris içerisinde toplanmasına neden olacağından, yüzey uyumlaştırıcı maddelerle iki yüzey birbirlerine uyumlu hale getirilebilir veya polimer yüzeyi uygun fonksiyonel grup ile fonksiyonlandırılabilir.

Huntit hidromagnezit, 1980'den bu yana özellikle plastik malzemelerin alev karşı direncini artırmada kullanılan doğal bir mineraldir [7]. Bu mineralin dünyadaki en büyük rezervi Türkiye'dedir. Bu mineral, ülkemizde Afyon, Denizli ve Isparta bölgelerinde bolca bulunmaktadır. Huntit, literatürde polietilen [8], polipropilen [9], etilen vinil asetat [10,11] ve termoplastik poliüretan [12-14] gibi değişik termoplastiklerde alev geciktirici olarak kullanılmıştır.

Bu çalışmanın ana amacı birçok sektörde ihtiyaç duyulan kompozit malzemelerin üretilmesinde ülkemizde mevcut bulunan kaynakların kullanımının araştırılmasıdır. Bu çalışmada ülkemizde yüksek miktarda rezervleri bulunan huntit hidromagnezit mineralinin, polipropilen

(PP) kompozitlerde dolgu malzemesi olarak etkin şekilde kullanımı araştırılmıştır. İnorganik dolgu maddeleri içeren polimer kompozitlerin özelliklerini en belirgin şekilde etkileyen faktör, dolgu ile polimer matrisi arasındaki arayüzey olduğu için bu çalışmada yüzeyi modifiye edilmiş huntit eklenmiş PP ile ticari olarak ana zincire uyumlaştırıcı aşılansız PP matrisi içerisine katılan huntit mineralinin mekanik özelliklere olan etkisi kıyaslanmıştır.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Malzemeler

2.2. Silanlama İşlemi, Kompozitlerin Hazırlanması ve Yapılan Testler

Dolgu maddelerinin silanlanması sırasında, HH oda sıcaklığında 2 saat süre ile % 2 APTES/etanol çözeltisi içerisinde karıştırılmıştır. Silanlama işleminin ardından süzülen numuneler etanol ile bir kaç kez yıkandıktan sonra, 100 °C sıcaklıkta 12 saat süreyle etüvde kurutulmuş çözücü uzaklaştırılmıştır. Silanlanmış huntit Si-HH olarak isimlendirilmiştir.

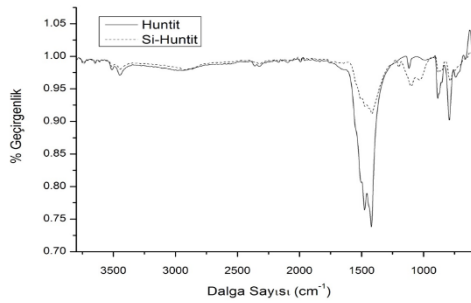
Kompozitler, DSM Xplore marka çift vidalı laboratuvar ölçekli mikro karıştırıcıda 100 rpm hızında, 200 °C sıcaklıkta ve 5 dakika süresince karıştırılarak hazırlanmıştır. Bütün kompozitler ağırlıkça % 10 oranında HH içermektedir. Hazırlanan granül formundaki kompozitlerin test numuneleri, DACA Instrument marka enjeksiyonlu kalıplama cihazı kullanılarak hazırlanmıştır. Enjeksiyonlu kalıplama esnasında kalıp sıcaklığı oda sıcaklığında tutulmuş, kovan sıcaklığı ise 210 °C olarak ayarlanmıştır. Numuneler 8 bar hava basıncı kullanılarak şekillendirilmiştir.

Çekme testi, Lloyd marka çekme cihazı kullanılarak 5 cm/dk çekme hızında ASTM D-638 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Su emme testi, numuneler oda sıcaklığında su banyosunda 15 günlük periyotta bekletilerek ASTM D-570 standardına uygun şekilde yapılmıştır. Dinamik mekanik analiz (DMA), -50 °C ile 150 °C sıcaklık aralığında, 1 Hz sabit frekansta, 10 °C/dak hızında, bükme modu kullanılarak Perkin Elmer DMA 8000 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Erime akış indisi (MFI) testi, kompozitlerin işlem sıcaklığında (200 °C), 2.16 kg sabit yük kullanılarak yapılmıştır.

3. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

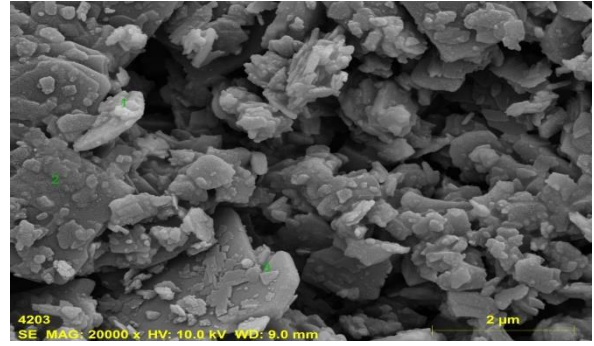
3.1. Huntitin Yüzey Modifikasyonu

Yüzeyi silan uygulamasıyla modifiye edilmiş huntit ve saf huntitin FTIR-ATR spektrumları Şekil 1’de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde modifiye edilmiş huntitin spektrumunda 1016 ve 1096 cm^{-1} de elde edilen Si-O-C asimetrik vibrasyon pikleri silanlama işleminin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 1. Huntit ve Yüzeyi Silanlanmış Huntitin FTIR-ATR Spektrumları

SEM-EDX analizi ile silanlanmış huntit partikülleri 3 farklı noktada incelenmiş ve yüzeyde ortalama % 1.35 oranında silikon (Si) ve % 0.62 oranında azot (N) olduğu belirlenmiştir (Şekil 2). SEM-EDX analizi sonuçları, FTIR-ATR analizinde elde edilen sonuçları desteklemekte ve silanlama işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 2. Yüzeyi Silanlanmış Huntit'in SEM Görüntüsü

3.2. Su Emme Testi

Tablo 1’de hazırlanan kompozitlerin su emme değerleri verilmektedir. Yaklaşık 15 gün su emme testine maruz bırakılan numuneler, genel olarak 3. günde sabit bir değere ulaşmıştır. Test sonunda huntit içeren PP, saf PP’ye kıyasla yaklaşık 2 kat su emme kapasitesine ulaşmıştır. Silanlanmış huntit içeren numunelerde silanlama işlemi sonrasında huntit yüzeyinin suyu sevmeyen organik gruplarla kaplanmasından dolayı, yüzeyi silanlanmış huntit içeren numunelerde modifiye edilmemiş huntit içeren numunelere nazaran daha az su emme gözlemlenmiştir. MA-g-PP/HH kompozitlerinin ise saf MA-g-PP’e göre daha fazla su emdiği görülmüştür.

Tablo 1. Kompozitlerin Su Emme Değerleri

Numuneler	Su Emilimi (g)
PP	0.22±0.02
PP/HH	0.40±0.04
PP/Si-HH	0.32±0.05
MA-g-PP	0.18±0.05
MA-g-PP/HH	0.55±0.02

3.3. Çekme Dayanım Testi

Kompozitlerin çekme dayanımı değerleri Tablo 2’de verilmektedir. Çekme testi sonuçları incelendiğinde, huntit eklenmesinin PP matrisinin çekme dayanımı, kopmada uzama ve modül değerlerini bir miktar artırdığı gözlemlenmiştir. En yüksek çekme dayanımına ise yüzeyi silanlanmış huntit içeren kompozitlerde rastlanmıştır. Silanlanmış huntit içeren kompozitlerde meydana gelen bu artışın nedeni silanlama işlemi ile huntit yüzeyinin PP matris için daha uyumlu hale gelmesinden kaynaklanmaktadır. MA-g-PP matrisli olan kompozitlerde huntit eklenmesi kompozitlerin mekanik özelliklerini oldukça artırmıştır. Farklı olarak kopmada uzama değeri yaklaşık yarıya düşmüştür. MA-g-PP zincirlerindeki anhidrit grupları polipropilen

matrisini huntit minerali için daha uyumlu hale getirmiştir. Silanlanmış huntitin PP matrisine eklenmesi ile çekme dayanımında neden olduğu artış % 7,3, MA-g-PP matrisine HH eklenmesi ile çekme dayanımında artış ise yaklaşık % 6 olarak görülmüştür. Yüzey modifikasyonu işleminden sonra mekanik özelliklerdeki artışa, literatürde benzer çalışmalarda da rastlanmıştır [15,16].

Su emme testi uygulanan numunelerin çekme dayanım testi sonuçları, uygulanmayanlara nazaran çekme dayanımında çok az miktarda düşüş, uzama ve modül değerlerinde ise az miktarda artış göstermiştir.

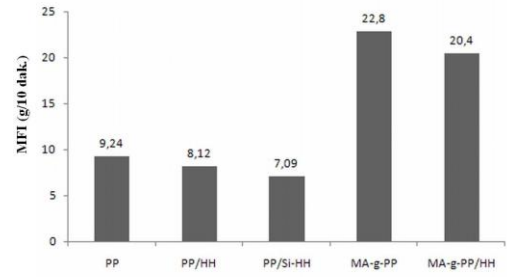
Tablo 2. Kompozitlerin Su Emme Değerleri

Numuneler	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Young's Modülü (MPa)
PP	24.6±0.4 /24.5±0.6*	418.6±10.3 /419.8±12.8*	23.9±3.8 /30.8±5.0*
PP/HH	25.4±0.6 /24.3±0.4*	443.1±9.8 /448.5±11.3*	27.5±3.5 /31.6±3.6*
PP/Si-HH	26.4±0.7 /25.7±0.8*	442.3±12.6 /467.0±15.9*	28.2±3.3 /33.1±4.2*
Ma-g-PP	21.4±0.2 /21.1±0.3*	517.4±9.3 /523.7±8.4*	282.8±7.4 /296.6±5.2*
Ma-g-PP/HH	22.7±0.4 /21.5±0.4*	268.5±5.0 /292.3±4.4*	335.9±5.6 /324.2±6.1*

*15 günlük su emme testine tabi tutulmuş numunelerin çekme testi değerleri

3.4. Erime Akış İndeksi Testi

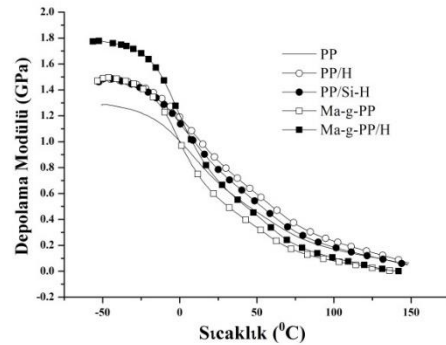
PP ve Ma-g-PP matrislerine huntit eklenmesi genel anlamda eriyik akış hızını çok fazla değiştirmemiştir (Şekil 3). Bu sonuç, kompozitlerin üretim işlemlerinde herhangi bir sıkıntıya (karıştırmada zorlanma veya enjeksiyonda tıkanma vb.) rastlanmayacağı anlamına gelmektedir. Huntit eklenmesi ile polimer moleküllerinin hareket kabiliyeti kısıtlandığı için erime akış indeksi değerlerinde bir miktar azalma gözlenmiştir. PP/huntit kompozitlerinin MFI değerleri incelendiğinde yüzeyi silanlanmış huntit içeren numunelerin erime akış indeksi değerlerinin, silanlanmamış numunelere göre düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni silanlama işlemine tabi tutulan huntitin yüzeyinin PP ile daha uyumlu olmasından kaynaklanmaktadır. Ma-g-PP matrisine huntit eklenmesi de benzer şekilde MFI değerinde bir miktar düşüşe sebebiyet vermiştir.



Şekil 3. Kompozitlerin Erime Akış İndeksi Değerleri

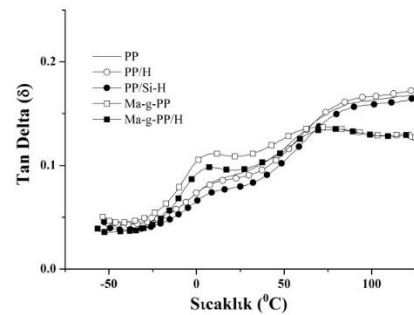
3.5. Dinamik Mekanik Analiz

Hazırlanan kompozitlerin depolama modülleri ve Tan δ değerleri sırasıyla Şekil 4 ve Şekil 5'te verilmiştir. Huntit içeren kompozitlerin depolama modülleri, PP ile karşılaştırıldığında daha yüksek bulunmuştur. Modifikasyon uygulanmış huntit ile hazırlanan kompozitler ve saf huntit içeren kompozitler birbirine yakın ortalama değerler vermiştir. Huntit parçacıklarının PP ve Ma-g-PP matrisleri içerisine eklenmesi ile polimerin Tan δ değerlerinde düşme, camsı geçiş sıcaklıklarında (T_g) ise ufak artışlar gözlenmiştir.



Şekil 4. Kompozitlerin Depolama Modül Grafiği Figures and Tables

4. Kompozitlerin Depolama Modül Grafiği Figures and Tables



Şekil 1. Kompozitlerin Tan δ Grafiği (Tan δ Graph of the Composites)

3.6. Morfolojik Karakterizasyon

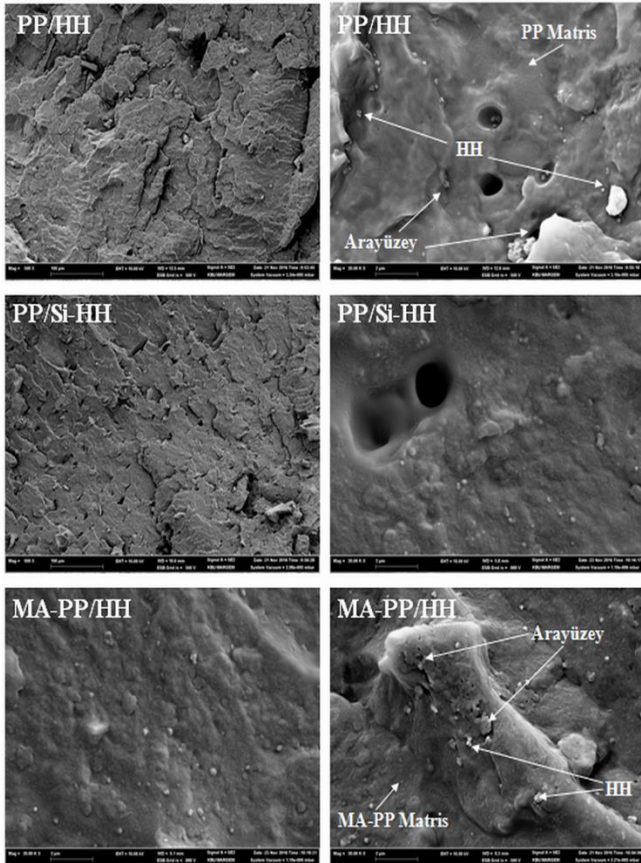
Kompozitlerin SEM mikrografikleri Şekil 6'da verilmiştir. SEM fotoğrafları incelendiğinde yüzeyi modifiye edilmemiş HH içeren

kompozitlerin PP matris içinde topaklandığı ve homojen karışmadığı, bunun sonucunda dolgu-polimer ara yüzeyinde boşluklar oluştuğu anlaşılmaktadır. Silanlanmış HH içeren kompozitin SEM fotoğrafları incelendiğinde, huntit partiküllerinin homojen olarak matris içerisinde dağıldığı ve parçacıkların polimer tarafından sarıldığı, topaklanmaların olmadığı gözlenmektedir. Bu gözlem, huntitin silanlanması sonucunda yüzeyde oluşan organik tabakanın polimer yüzeyi ile uyumlu olmasının bir sonucudur. Ayrıca Ma-g-PP matrisine huntit eklenmesiyle elde edilen kompozitlerde de aynı şekilde topaklanmaya rastlanmamış, huntit partiküllerinin homojen olarak dağıldığı gözlemlenmiştir. Bu gözlemler, mekanik özelliklerin dolgu maddesinin silanlama ve maleik anhidrit aşılansız polimer matris kullanılmasıyla iyileşme göstermesi sonucunu desteklemektedir.

arayüzeyini uyumlu hale getirmek için huntit yüzeyine silanlama işlemine ek olarak ticari olarak maleik anhidrit aşılansız PP kullanılarak kompozitler hazırlanmıştır. Mekanik test sonuçları incelendiğinde, genel olarak silanlanmış HH ile hazırlanan kompozitler, modifiye edilmemiş HH içeren PP kompozitlere kıyasla daha iyi sonuçlar vermiştir. Ayrıca silan ile kaplanmış HH, silikonun su sevmeyen yapısından dolayı eklendiği kompozitin su emmesini azaltmıştır. DMA analizi sonuçlarına göre; gerek PP, gerekse Ma-g-PP matrislerine HH eklenmesi, depolama modülü ve camsı geçiş sıcaklıklarını artırmıştır. Polipropilenin MFI değerlerinde HH eklendikten sonra belirgin bir değişim olmamıştır. Dolayısıyla kompozitlerin üretim işlemlerinde huntitin herhangi bir sorun teşkil etmeyeceği öngörülmektedir. SEM mikrografikleri incelendiğinde, silanlanmış HH parçacıklarının PP matrisi içinde homojen dağılım gösterdiği anlaşılmaktadır. Yüzey silanlama işlemi polimer-dolgu arayüzey etkileşimlerini arttırmıştır. HH içeren MA-g-PP ile kıyasla, PP matrisinde silanmış HH kullanımı bir miktar daha iyi sonuçlar sergilemiştir.

KAYNAKLAR

- [1] R. Stewart, V. Goodship, F. Guild, M. Green, J. Farrow, "Investigation and demonstration of the durability of air plasma pre-treatment on polypropylene automotive bumpers," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol.25(2), pp.93–99, 2005
- [2] W. Hufenbach, R. Böhm, M. Thieme, A. Winkler, E. Mader, J. Rausch, M. Schade, "Polypropylene/glass fibre 3D-textile reinforced composites for automotive applications," *Materials and Design*, vol. 32(3), pp.1468-1476, 2011.
- [3] C. Mao, C. Zhang, Y. Qui, A. Zhu, J. Shen, S. Lin, "Introduction of anticoagulation group to polypropylene film by radiation grafting and its blood compatibility," *Applied Surface Science*, vol.228(1-4), pp. 26-33, 2004
- [4] P. Tos, S. Artiaco, S. Coppolino, L.G. Conforti, B. Battiston, "A simple sterile polypropylene fingernail substitute,"



Şekil 6. Kompozitlerin SEM Mikrografları

YORUMLAR

Bu çalışmada, ülkemizde bol miktarda bulunan huntit hidromagnezit mineralinin, polipropilen kompozitlerinin mekanik, fiziksel ve morfolojik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Polimer-dolgu

- Chirurgie de la Main*, vol.28(3), pp.143–145, 2009
- [5] Y.Kanbur, Z.Küçükyavuz, “Electrical and mechanical properties of polypropylene/carbon black composites,” *Journal of Reinforced Plastic and Composites*, vol.28(18), pp.2251-2260, 2009.
- [6] S.P. Bao,S.C. Tjong, “Mechanical behaviors of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites: The effects of loading rate and temperature,” *Materials Science and Engineering:A.*, vol.485(1-2), pp.508-516, 2008.
- [7] H.Y. Atay, E. Çelik, “Use of Turkish huntite/hydromagnesite mineral in plastic materials as a flame retardant,” *Polymer Composites*, vol.31(10), pp. 1692-1700, 2010.
- [8] L. Haurie, A.I. Fernández, J.I. Velasco, J.M. Chimenos, J.M.L. Cuesta, F. Espiell, “Synthetic hydromagnesite as flame retardant. Evaluation of the flame behaviour in a polyethylene matrix,” *Polymer Degradation and Stability*, vol.91(5), pp. 989-994,2006.
- [9] B. Larsson, A.G. Incemin, G. Georgiades, C. Pust, “Huntite-hydromagnesite production and applications,” *12th Industrial Minerals International Congress*, Chicago, 1996, pp. 57-60.
- [10] H.Y. Atay, E. Çelik, “Mechanical properties of flame-retardant huntite and hydromagnesite-reinforced polymer composites” *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol.52(2), pp.182-188, 2013.
- [11] A. Basfar, H. Bae, “Influence of magnesium hydroxide (MH) and huntite hydromagnesite (HH) on mechanical properties of ethylene vinyl acetate (EVA) compounds cross-linked by dicumyl peroxide and ionizing radiation,” *Journal of Fire Sciences*, vol.28(2), pp. 161-180, 2010.
- [12] L.A. Savas, T.K. Deniz, U. Tayfun, M. Dogan, “Effect of microcapsulated red phosphorus on flame retardant, thermal and mechanical properties of thermoplastic polyurethane composites filled with huntite&hydromagnesite mineral,” *Polymer Degradation and Stability*, vol.135, pp.121-129, 2017.
- [13] T. Güler, U. Tayfun, M. Dogan, E. Bayramli, “Effect of expandable graphite on flame retardant, thermal and mechanical properties of thermoplastic polyurethane composites filled with huntite&hydromagnesite mineral,” *Thermochimica Acta*, vol.647, pp.70-80, 2017.
- [14] A.S. Dike, U. Tayfun, M. Dogan, “Influence of zinc borate on flame retardant and thermal properties of polyurethane elastomer composites containing huntite-hydromagnesite mineral,” *Fire and Materials*, DOI: 10.1002/fam.2428.
- [15] D. Metin, F. Tihminhoglu, D.Balköse, S. Ülkü, “The effect of interfacial interactions on the mechanical properties of polypropylene/natural zeolite composites,” *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, vol.35(1), pp. 23-32, 2004.
- [16] G.A. Öktem, T. Tincer, “Preparation and characterization of perlite-filled high-density polyethylenes. I. Mechanical properties,” *Journal of applied polymer science*, vol. 54(8), pp.1103-1114, 1994.