

POLİPROPİLEN (PP)/KALSİYUM BORAT $[Ca_3(BO_3)_2]$ /MALEİK ANHİDRİT AŞILI POLİPROPİLEN (MA-G-PP) POLİMER KOMPOZİTİNİN FİZİKSEL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

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

¹Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

^aORCID No: <https://orcid.org/0000-0001-7753-887812>

^bORCID No: <https://orcid.org/0000-0001-8635-7251>

Anahtar Kelimeler	Öz
<p>Polipropilen Polimer kompozitler Kalsiyum borat Mekanik özellikler Fiziksel özellikler</p>	<p>Üretim yöntemleri açısından geniş bir yelpazeye sahip olan plastikler, kimyasal ve fiziksel özellikleri istenilen yönde değiştirilebildiği için geleneksel malzemelerin yerini almıştır. Üretim sırasında fonksiyonel dolgu katkı maddeleri kullanıldığında meydana gelen yapısal değişiklikler, yeni plastiğin birçok fiziksel özelliğinde iyileşmelere neden olmaktadır. Bor ve bor bileşiklerinin katkı maddesi olarak kullanılması, polimer kompozitlerin mekanik, ısı, elektriksel, optik ve fiziksel özelliklerini olumlu yönde etkilemektedir. Bu çalışmada, kalsiyum borat $[Ca_3(BO_3)_2]$ ve maleik anhidrit aşılı polipropilenin (MA-g-PP) polipropilen polimer kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Polipropilen matris; her grup için %5 oranında MA-g-PP ve farklı oranlarda (%5, 10, 15, 20) öğütülmüş kalsiyum borat partikülleri ile ekstrüderde eriyik halde karıştırılarak işlenmiştir. Ekstrüderden elde edilen karışım granüle edilerek enjeksiyon makinesi ile kalıplanmıştır. Kalsiyum boratın ergime akış indeksi (EAI), limit oksijen indeksi (LOI), ısı çarpılma sıcaklığı (HDT), Vicat yumuşama noktası, nem içeriği, darbe mukavemeti, yoğunluk, sertlik, elastiklik modülü, kopma mukavemeti, akma mukavemeti ve %uzama değerleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca kalsiyum boratın PP içerisindeki dağılımı ve uyumlaştırıcı ile desteklenen ara yüzey yapışması taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gözlenmiştir. Sonuçlar, artan kalsiyum borat içeriğinin yoğunluğun, HDT ısı çarpılma sıcaklığı, Vicat yumuşama noktası, nem içeriği, LOI, sertlik ve elastiklik modülü değerlerinin artmasına neden olduğunu, bunun aksine EAI, %uzama, akma mukavemeti ve kopma mukavemetinin ise azaldığını göstermiştir.</p>

INVESTIGATION OF PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE (PP)/CALCIUM BORATE $[Ca_3(BO_3)_2]$ /MALEIC ANHYDRIDE GRAFTED POLYPROPYLENE (MA-G-PP) POLYMER COMPOSITE

Keywords	Abstract
<p>Polypropylene Polymer composites Calcium borate Mechanical properties Physical properties</p>	<p>Plastics, which have a wide range in terms of production methods, have 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 lead to improvements in many physical properties of the new plastic. Using boron and boron compounds as additives positively affects the mechanical, thermal, electrical, optical and physical properties of polymer composites. In this study, the effects of calcium borate $[Ca_3(BO_3)_2]$ and maleic anhydride grafted polypropylene (MA-g-PP) on the physical and mechanical properties of polypropylene polymer composites were examined. The polypropylene matrix was processed by mixing in molten form in the extruder with 5% MA-g-PP for each group and ground different amounts (5, 10, 15, 20%) of ground calcium borate particles. The mixture obtained from the extruder was granulated and then molded with an injection machine. The effects of calcium borate on melt flow index (MFI), limit oxygen index (LOI), head deflection temperature (HDT),</p>



Bu eser, Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) hükümlerine göre açık erişimli bir makaledir.

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Vicat softening point, moisture content, impact strength, density, hardness, modulus of elasticity, breaking strength, yield strength and % elongation values were investigated. In addition, the distribution of calcium borate in the PP and the interfacial adhesion supported by the compatibilizer were observed by scanning electron microscopy (SEM). The results showed that increasing calcium borate content caused an increase in the density, HDT thermal distortion temperature, Vicat softening point, moisture content, LOI, hardness and modulus of elasticity, whereas EAI, % elongation, yield strength and tensile strength decreased.

Araştırma Makalesi

Başvuru Tarihi : 10.10.2023

Kabul Tarihi : 14.11.2024

Research Article

Submission Date : 10.10.2023

Accepted Date : 14.11.2024

* Sorumlu yazar: elif.ulutas@marmara.edu.tr
<https://doi.org/10.31796/ogummf.1373982>

1. Giriş

Günümüz teknolojisinde, geleneksel malzemeler ihtiyaç duyulan gereksinimleri karşılamada yetersiz kalmaktadır. Son yıllarda yanmazlık ve elektriksel direnç gerektiren uygulamalarda, dekoratif amaçlı kullanımda, korozyon direnci gerektiren yerlerde, süper emici, köpük, dişli, kaplama gibi malzemelerde sağladığı avantajlar ile çelik malzemelerin yerini alan polimer ve polimer matrisli kompozitler teknolojinin tüm alanlarında kullanım bakımından önemli bir yere sahiptir (Öztürk, 2018; Saylan, 2010). Fiziksel ve kimyasal özellikleri istenilen yönde değiştirilebilir olması plastiklerin gün geçtikçe artan kullanımına yol açmıştır. Kullanımdaki bu artış gelişen teknolojiye paralel olarak plastik sektörünü de devamlı bir gelişim içine sokmuştur. İnorganik dolgu ve takviye malzemeleri geleneksel polimerlerin ısıl kararlılık, alev geciktirme, elektriksel özellikler ve kimyasal reaktiflere karşı dayanıklılık gibi fiziksel özelliklerini iyileştirmektedir. Bunun yanı sıra maliyeti azaltırken mekanik özellikleri artırmaya yardımcı olduğundan dolayı, inorganik partiküllerin organik polimere katılmasına karşı büyük bir ilgi vardır (Gültaş, Çankaya, Güllü ve Gürü, 2014; Dang, Fan, Zhao ve Nan, 2003; Chae ve Kim, 2005; Xu, Brittain, Xue ve Eby, 2004; Tjong ve Liang, 2006; Yang, Yang, Li, Sun ve Feng, 2006; Huang, Chen ve Wei, 2006; Katircioğlu Bayel, 2018).

Endüstriyel açıdan önemi gün geçtikçe artan bor elementinin cam-seramik sanayi, temizlik ürünleri, kimya ve tarım sektörü, alev geciktirici, duman önleyici, su arıtma, ilaç ve sağlık sektörü, otomotiv endüstrisi gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır (Ediz ve Özdağ, 2001; Tombal, Özkan, Ünver ve Osmanloğlu, 2016; Kocayavuz, 2021). Aynı zamanda malzemelerin performansını arttıran bor minerallerinin takviye elemanı olarak kullanılmasıyla elde edilen bor ürünleri hafiflik, gerilmeye karşı dayanım, ısıya karşı dayanım gibi özelliklere sahiptir (Topçu ve Soyhan, 2022; Özkan, Çebi, Delice ve Doğan, 1997). Alkali metallere birleşmiş

sulu boratlı yapılar olarak bilinen bor mineralleri arasında yer alan kalsiyum borat plastik malzemelerde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır (Durğun, 2010; Bay, 2002).

Gültaş, Güllü ve Çankaya (2017); PP içerisine toz halindeki kolemaniti ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$) ağırlıkça %5, 7.5, %11, %17 ve %25 ilave ederek elde ettikleri karışımın viskozitesi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Oksidasyonu önlemek amacıyla kolemanit dolgulu PP karışımına ağırlıkça %0,2 oranında antioksidan ilave edilmiştir. Yapılan çalışmada, artan kolemanit içeriğine karşılık viskozite değerlerinin yaklaşık %60 oranında arttığı, kesme hızı değerlerinin ise %62 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Artan sıcaklık ve basınç değerleri ile viskozitenin düştüğü, kesme hızının ise arttığı görülmüştür. Feng ve diğ. (2015) çalışmalarında bor mineralleri arasında yer alan ve takviye malzemesi olarak kullanılan çinko boratın PP kompozitler üzerindeki alev geciktirici etkisini incelemiştir. Polimer kompozitlere %1 çinko borat ilave edildiğinde LOI %27,1'den %30,7'ye artmıştır. Çinko borat, kompozitlerin alev geciktirici özellikleri ve yanma performansı üzerinde olumlu bir etki göstermiştir. Üreyen ve Kaynak (2019); bor minerallerinin yanmazlık etkisini araştırdıkları çalışmada çinko boratı polietilen teraftalat (PET) dokuma kumaşları üzerine pad-dry yöntemi ile uygulamışlardır. Test sonuçları, çinko borat, PET kumaşların yanma özelliklerine önemli ölçüde etki etmediğini ancak ortalama CO, toplam duman salınımı ve toplam duman üretimi değerlerini düşürdüğünü göstermektedir. İnaner (2022)'e ait bir çalışmada; sol-jel yöntemiyle sentezlenen kalsiyum borat katkılı PET'ten üretilen şişelerin mekanik davranışları incelenmiştir. Çift vidalı ekstrüder ile harmanlanan PET ve kalsiyum borat, enjeksiyon kalıplama ile ön şekillendirmenin ardından şişirme kalıplama ile şişe formuna getirilmiştir. Test sonuçları; kalsiyum borat ilavesinin şişelerin yük taşıma kapasitesini ve çevresel çatlama gerilimini artırdığını göstermektedir. SEM mikrograflarında; kalsiyum borat partiküllerinin PET

polimer yüzeyini kapladığını ve saf PET yüzeyinde bulunan mikro çatlakları örttüğü görülmüştür.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde; dünya genelinde çok daha az bor rezervine sahip ülkelere kıyasla, bor açısından zengin olan Türkiye’de borun dolgu-takviye malzemesi olarak kullanımı hakkında kısıtlı sayıda çalışma olduğu görülmektedir. Bor minerallerinin polimerler üzerindeki etkisini incelemek amacıyla yapılan bu çalışmada kalsiyum borat; PP için inorganik takviye malzemesi olarak kullanılmıştır. Matris ve takviye elemanı arasındaki ara yüzey yapışmasını desteklemek amacıyla uyumlaştırıcı malzeme olarak MA-g-PP polimer kompozitlerin içerisine ilave edilmiştir. Yapılan çalışmada kalsiyum boratın PP üzerindeki termal, fiziksel ve mekanik etkisi incelenmiştir. Aynı zamanda Kalsiyum boratın PP içerisindeki dağılımı ve uyumlaştırıcı ile desteklenen ara yüzey yapışması SEM ile gözlenmiştir.

2. Yöntem

Yapılan çalışmada; araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur. Beş farklı kalsiyum borat içeriğiyle hazırlanmış polimer kompozit karışım oranları Tablo 1’de verilmiştir. Lyondell Basell tarafından temin edilen PP’e (Moplen EP 3307) ait özellikler; yoğunluk 0,89 g/cm³, EAİ değeri 14 g/10dk (230°C, 2,16 kg) ve ısıl çarpılma sıcaklığı (0,45 MPa, tavlama yapılmamış) 95°C’dir. Kalsiyum borat, American Borate Şirketi (VA, ABD) tarafından temin edilmiştir ve erime sıcaklığı 930°C, yoğunluğu 2,42 g/cm³ ve Mohs sertlik sınıflandırmasına göre sertliği 4-4,5’dir. Partikül boyutu 75 µm, yoğunluğu 0,95 g/cm³tür. Kalsiyum borat içeriği %39,5-40,0 B₂O₃ ve %26-28 CaO’dan oluşmaktadır. Arayüzeyde takviye ve matris için çok etkili bir uyumlaştırıcı olan MAPP daha iyi yapışma sağlamak ve takviye maddelerinin matris içinde daha homojen bir şekilde dağılmasını desteklemek için tercih edilmektedir. Literatürde yer alan çalışmalarda, MAPP oranının ağırlıkça %5 olarak seçilmesi, genellikle PP ve takviye maddesi arasındaki uyumun sağlanması için optimal bir seviye olarak gösterilmektedir (Kim, Lee, Choi, Kim ve Kim 2007; Silveira ve diğ., 2023; Baig, Almehari, Abid, Junaedi ve Almajid, 2024).

Tablo 1. PP/[Ca₃(BO₃)₂]/MA-g-PP polimer kompozit karışım oranları

PP (Ağırlıkça %)	% Ca ₃ (BO ₃) ₂ (Ağırlıkça %)	MA-g-PP (Ağırlıkça %)
100	-	-
90	5	5
85	10	5
80	15	5
75	20	5

Polipropilen ve kalsiyum borat, eriyik harmanlamadan önce 105°C’de 24 saat boyunca vakumlu bir fırında kurutulmuştur. Katı bileşimlerin mekanik ön karıştırılması, 20 dk boyunca bir LB-5601 sıvı-katı

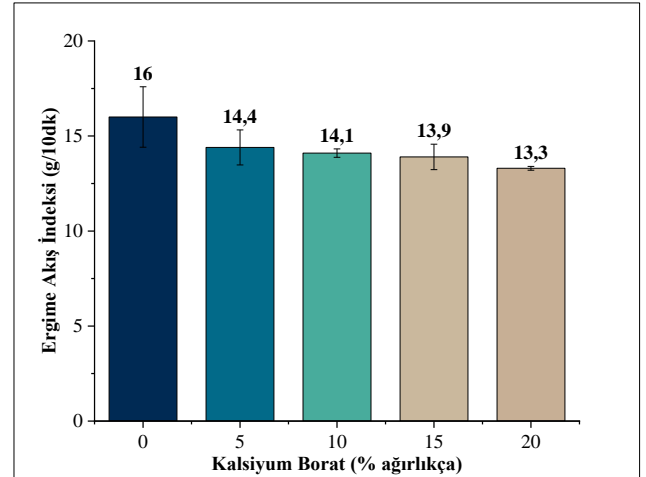
karıştırıcı (The Patterson-Kelley Co., Inc.ABD) kullanılarak yapılmıştır. Belirtilen oranlarda PP ve kalsiyum borat içeren katı karışımlar; 190-220°C sıcaklıklar arasında 15 bar basınçta ve 25 dev/dk dönüş hızında Mikrosan marka ekstrüder (Microsan Instrument Inc. Türkiye) eriyik halde karıştırılarak, polimer kompozitler üretilmiştir. Soğutma işlemi sırasında suya maruz bırakılan polimer kompozitler ekstrüzyondan sonra 24 saat 105°C’de vakumlu fırında yeniden kurutulmuştur. Ardından sıcaklığı 190-220°C, basıncı 80-100 bar ve vida hızı 25 dev/dk olan enjeksiyon kalıplama ile test numuneleri üretilmiştir.

Elastiklik modülü, akma ve kopma anındaki gerilme mukavemeti ve kalıplanmış plakaların % uzaması, ASTM D638’e göre oda sıcaklığında ve 50 mm/dk çekme hızında bir çekme cihazı (Zwick Z010, Almanya) kullanılarak ölçülmüştür. Her bileşim için yedi numune test edilerek değerlerin ortalaması alınmıştır. Sertlik testi ASTM D2240 yöntemine göre Zwick sertlik test cihazı ile yapılmıştır. Kırılma davranışını araştırmak için oda sıcaklığında Zwick B5113 marka darbe test cihazı (Zwick, Almanya) ile ASTM D256 yöntemine göre Izod darbe testi (çentikli) yapılmıştır. Yoğunluk tayini ISO 2781 test standardına göre yapılmıştır. Devotrans CEAST 6521 marka HDT-Vicat test cihazı ile ISO 75 ve ISO 307 standardına göre HDT ve Vicat yumuşama noktası testleri yapılmıştır. Tüm karışımların akış davranışı Zwick 4100 EAİ ekipmanı ile ISO 1133 standardına uygun olarak 230°C sıcaklık ve 2,16 kg yük altında incelenmiştir. Nem testi Kern DBS 60-3 cihazı ile ASTM D 6980 standardına uygun olarak yapılmıştır. LOİ testleri için numuneler Devotrans LOİ cihazı kullanılarak ISO 4589 standardına uygun olarak azot ve oksijen atmosferinde yakılmıştır. PP/Ca₃(BO₃)₂/MA-g-PP polimer kompozitlerinin kırık yüzeyleri, Polaron SC7640 marka yüksek çözünürlüklü püskürtmeli kaplayıcı (İngiltere) ile elektrik yüklenmesini önlemek için altın-paladyum karışımı ile 20 Å kalınlığında kaplanmıştır. Hazırlanan numunelerin yüzeyleri, 20 kV ivme voltajında JEOL-JSM 5910 LV (JEOL Ltd., Tokyo, Japonya) SEM ile gözlenmiştir.

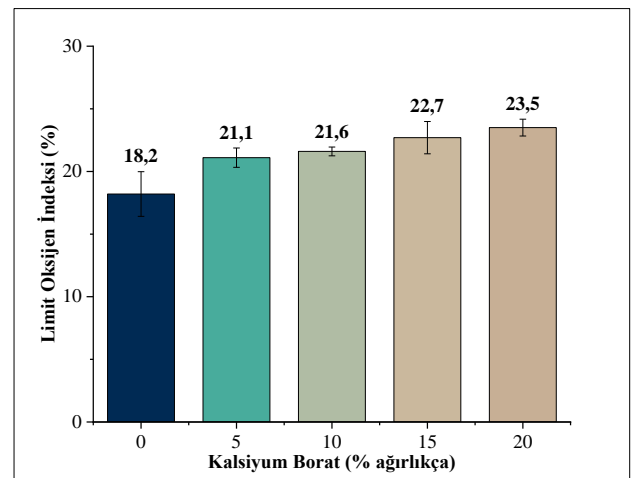
3. Bulgular ve Tartışma

Yapılan çalışmada ağırlıkça farklı oranda kalsiyum boratın PP matris içerisine ilavesiyle elde edilen polimer kompozitlerin mekanik ve fiziksel özellikleri incelenmiştir. EAİ ile PP polimer kompozitlerin kalsiyum borat yüzdesi arasındaki ilişki Şekil 1A’da verilmiştir. Kalsiyum boratın PP matrisine dahil edilmesiyle, kompozitin EAİ değerinin azaldığı dolayısıyla viskozitesinin arttığı tespit edilmiştir. Ağırlıkça %5, 10, 15 ve 20 kalsiyum borat içeren numunelerin EAİ değeri sırasıyla 14,4, 14,1, 13,9, 13,3 g/10 dk ve saf PP ait EAİ değeri 16 g/10 dk olarak ölçülmüştür. Saf PP’nin EAİ’si ile karşılaştırıldığında, ağırlıkça %20 kalsiyum borat konsantrasyonuna sahip kompozitler için EAİ değeri %17 azalmıştır. Test

sonuçları ile benzer şekilde; Gültaş ve diğ. (2014) çinko boratın PP üzerindeki akış davranışını inceledikleri çalışmada çinko borat oranının artmasıyla EAİ değerinin azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca basınç ve sıcaklık artışına bağlı olarak bu değerinin arttığını yani viskozitesinin azaldığını gözlemlemişlerdir. Hamzah, Hidayah, Mariatti ve Kamarol (2014) %50 polipropilen ve %50 etilen propilen dien monomerinden oluşan karışım içerisinde hacimce %15, 30, 45, 60 oranında dolgu maddesi olarak dahil ettikleri kalsiyum boratın etkilerini incelemişlerdir. 230°C'de gerçekleştirilen EAİ testi sonuçlarında dolgu maddesi ilavesinin bu değeri düşürdüğü dolayısıyla viskoziteyi artırdığı görülmüştür. LOİ ile PP polimer kompozitlerin kalsiyum borat yüzdesi arasındaki ilişki Şekil 1B'de verilmiştir. Kalsiyum boratın PP matrisine dahil edilmesiyle, kompozitin LOİ değerinin arttığı görülmektedir. Ağırlıkça %5, 10, 15 ve 20 kalsiyum borat içeren numunelerin LOİ değerleri sırasıyla %21,1, 21,6, 22,7, 23,5 ve saf PP'ye ait LOİ değeri %18,2 olarak ölçülmüştür. Saf PP'nin LOİ'si ile karşılaştırıldığında, ağırlıkça %20 kalsiyum borat konsantrasyonuna sahip kompozitler için LOİ değeri %29 oranında artış göstermiştir. Topçu ve Soyhan (2022)'a ait bor minerallerinin yangın geciktirici özelliğinin ele alındığı bir çalışmada ahşap bloklar üzerine bor katkılı boya uygulanarak LOİ testi yapılmıştır. Deney sonucunda işlem görmemiş ve çinko borat katkılı boya uygulanmış ahşap blokların %oksijen konsantrasyonunun sırasıyla %23,7 ve %55 olduğu görülmüştür. Durğun (2010) çalışmasında ahşap yüzey üzerine kalsiyum borat içeren yüksek sıcaklık boyalarını üç kat uygulayarak test için hazır hale getirmiştir. Yapılan LOİ test sonuçlarına göre; ahşap malzemelerde kalsiyum borat içeren yüzey boyasının alev karşı bir miktar dayanım sağladığı ve alevi geciktirebildiği görülmüştür. Ramazani, Rahimi, Frounchi ve Radman (2008) ait dolgu maddesi türlerinin ve oranlarının yanmazlık etkilerinin incelendiği bir çalışmada, alev geciktirici dolgu maddesi olarak çinko borat ve alüminyum hidroksit, matris malzemesi olarak PP kullanılmıştır. PP matrisine %10, 20, 30 oranlarında dolgu maddelerinin eklenmesi kompozitin LOİ'sinde artışa neden olmuştur.



A

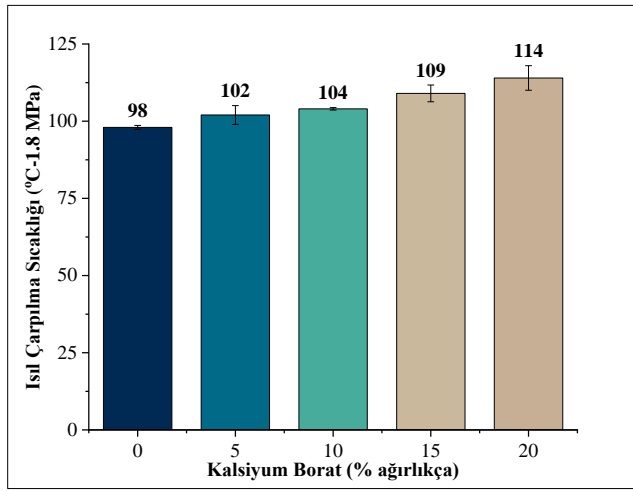


B

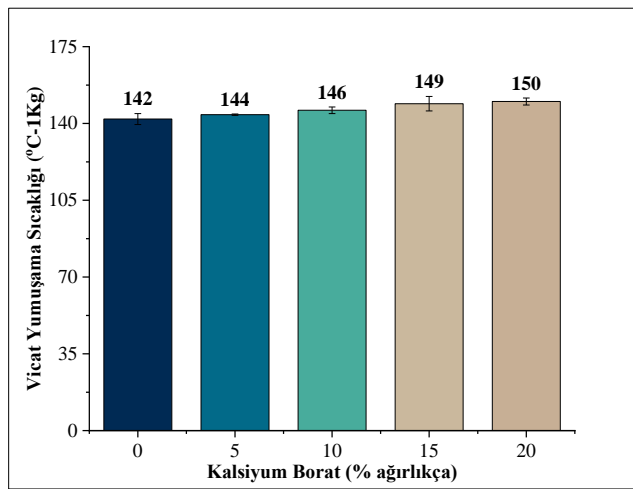
Şekil 1. PP/[Ca₃(BO₃)₂]/MA-g-PP polimer kompozitlerin EAİ ve LOİ değerleri

HDT ile polipropilen polimer kompozitlerin kalsiyum borat yüzdesi arasındaki ilişki Şekil 2A'da verilmiştir. Kalsiyum boratın PP matrisine dahil edilmesiyle, kompozitin HDT'sinin arttığı görülmektedir. Ağırlıkça %5, 10, 15 ve 20 kalsiyum borat içeren numunelerin HDT'si sırasıyla 102, 104, 109, 114°C ve saf PP ait HDT ise 98°C olarak ölçülmüştür. Saf PP'nin HDT'si ile karşılaştırıldığında, ağırlıkça %20 kalsiyum borat konsantrasyonuna sahip kompozitler için bu değer %16 oranında artmıştır. HDT testine kıyasla benzer gelişme gösteren Vicat yumuşama noktası testine ait değerler Şekil 2B'de verilmiştir. Kalsiyum boratın PP matrisine dahil edilmesiyle, kompozitin Vicat yumuşama noktasının arttığı görülmektedir. Ağırlıkça %5, 10, 15 ve 20 kalsiyum borat içeren numunelerin Vicat yumuşama noktaları sırasıyla 144, 146, 149, 150°C ve saf PP ait Vicat yumuşama noktası ise 142°C olarak ölçülmüştür. Saf PP'nin Vicat yumuşama noktası ile karşılaştırıldığında, ağırlıkça %20 kalsiyum borat konsantrasyonuna sahip kompozitler için bu değer %6 oranında artış göstermiştir. Kocayavuz (2021)'a ait

kalsiyum borat katkılı PET şişelerin özelliklerinin incelendiği bir çalışmada termal analiz test sonuçlarına göre kalsiyum boratın PET üzerinde benzer etkiye sahip olduğu görülmüştür. Artan kalsiyum borat konsantrasyonuna bağlı olarak polimerin sıcaklığa karşı dayanım kazandığı ve erime sıcaklığının arttığı tespit edilmiştir. Ulutaş ve Taşdemir (2023)'e ait bor minerallerinin PP üzerindeki fiziksel özelliklerinin incelediği bir başka çalışmada yapılan HDT ve Vicat yumuşama noktası testi sonuçlarına göre çinko borat ilavesinin her iki değeri de artırdığı tespit edilmiştir. Yerleşen ve Taşdemir (2015) HDPE'ye farklı oranlarda çinko borat ve çinko oksit ilavesiyle elde ettikleri kompozitlerin bazı özelliklerini araştırmışlardır. HDT ve Vicat yumuşama noktası testlerini yaptıkları çalışmada benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Çinko oksit veya çinko borat oranının artmasına bağlı olarak kompozitlerin HDT ve Vicat yumuşama noktası değerlerinde artış görülmüştür.



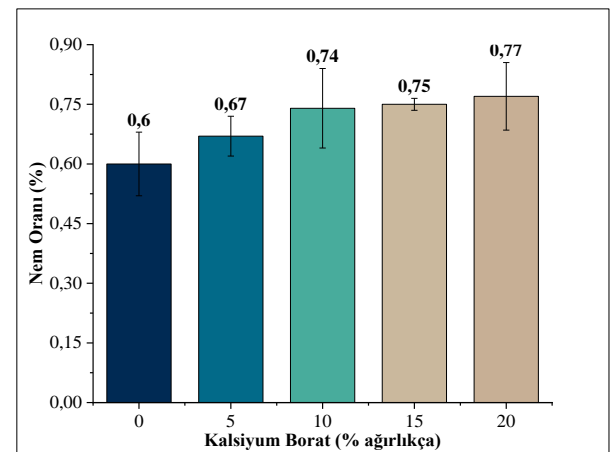
A



B

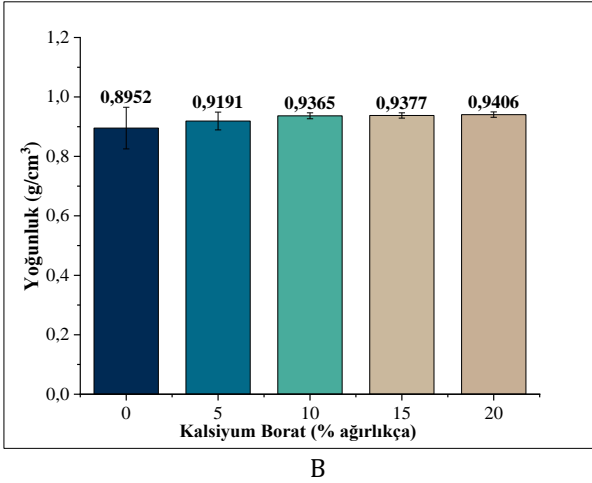
Şekil 2. PP/[Ca₃(BO₃)₂]/MA-g-PP polimer kompozitlerin HDT ve Vicat değerleri

Polipropilen polimer kompozitlerin nem içeriği ile kalsiyum borat yüzdesi arasındaki ilişki Şekil 3A'da verilmiştir. Kalsiyum boratın PP matrisine dahil edilmesiyle, kompozitin nem içeriğinin arttığı görülmektedir. Ağırlıkça %5, 10, 15 ve 20 kalsiyum borata ait nem içeriği sırasıyla %0,67, 0,74, 0,75, 0,77 ve saf PP'nin nem içeriği %0.6 olarak ölçülmüştür. Saf PP'nin nem içeriği ile karşılaştırıldığında, ağırlıkça %20 kalsiyum borat konsantrasyonuna sahip kompozitler için nem içeriği %28 artmıştır. Polipropilen polimer kompozitlerin yoğunluk ve kalsiyum borat yüzdesi arasındaki ilişki Şekil 3B'de verilmiştir. Kalsiyum boratın PP matrisine dahil edilmesiyle, kompozitin yoğunluğunun arttığı görülmektedir. Ağırlıkça %5, 10, 15 ve 20 kalsiyum borat içeren numunelere ait yoğunluk değerleri sırasıyla 0,9191, 0,9365, 0,9377, 0,9406 g/cm³ ve saf PP'nin yoğunluğu 0,8952 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Saf PP'nin yoğunluğu ile karşılaştırıldığında, ağırlıkça %20 kalsiyum borat konsantrasyonuna sahip kompozitler için yoğunluk %5 artmıştır. Öztürk (2018); %10-40 oranında bor mineral atığı katkılı PP kompozitlerin özelliklerini incelediği çalışmada, katkı miktarının artmasıyla yoğunluk değerinin arttığını gözlemlemiştir. Benzer şekilde; Uygunoğlu, Güneş ve Brostow (2015) epoksi reçinesine %17, 33, 50 ve 66 oranında bor içeren atıklar ilave ederek hazırladıkları polimer kompozitlere yapmış olduğu yoğunluk testi sonucunda; atık içeriğinin yoğunluğu artırdığını gözlemlemiştir. Bilici ve diğ. (2021) enjeksiyon kalıplama ile %5, 15, 25, 35 oranında kolemanit (ρ : 2,84 g/cm³) içeren PP (ρ : 0,92 g/cm³) bazlı kompozit malzemeler hazırladıkları çalışmada yapmış oldukları yoğunluk testinde benzer sonuçlara ulaşmışlardır. PP'ye kıyasla maksimum oranda kolemanit ilavesiyle yoğunluk değeri yaklaşık olarak %73 artış göstermiştir.



A

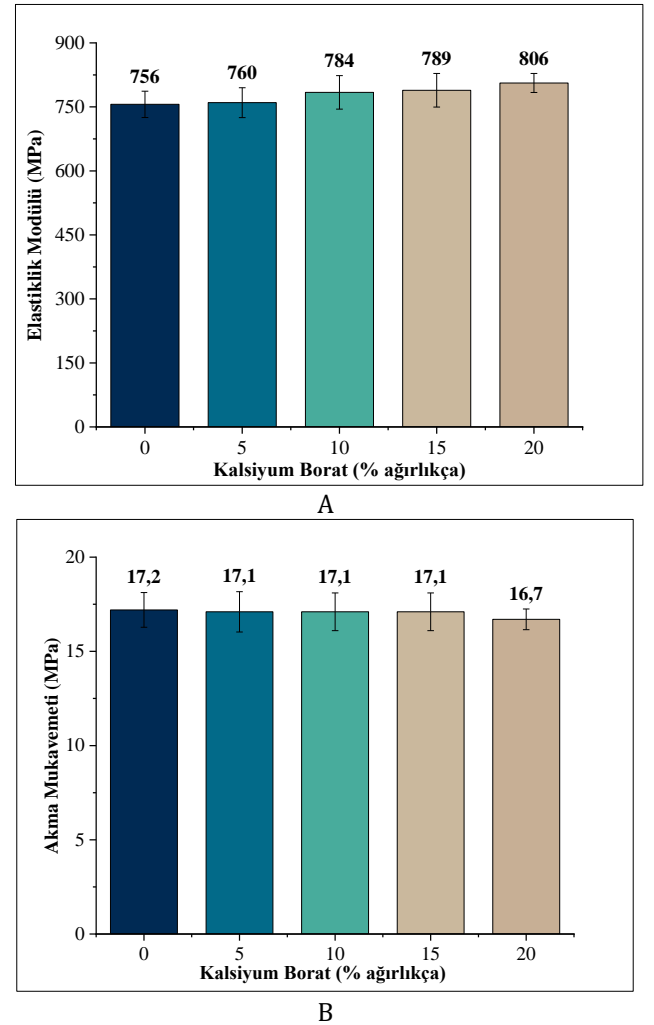
Şekil 3. PP/[Ca₃(BO₃)₂]/MA-g-PP polimer kompozitlerin nem oranı ve yoğunluk değerleri

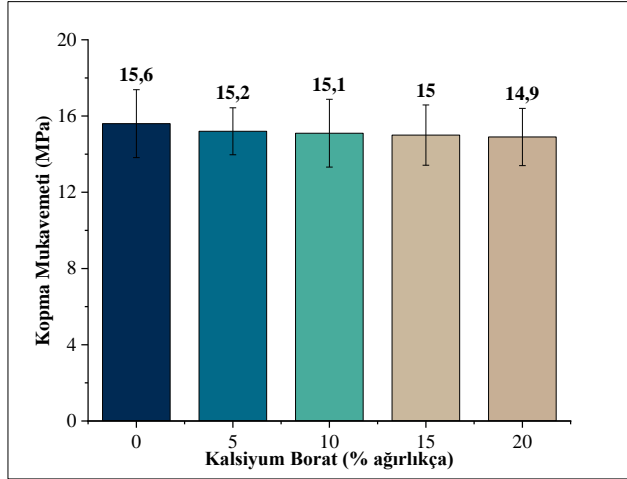


Şekil 3. devamı

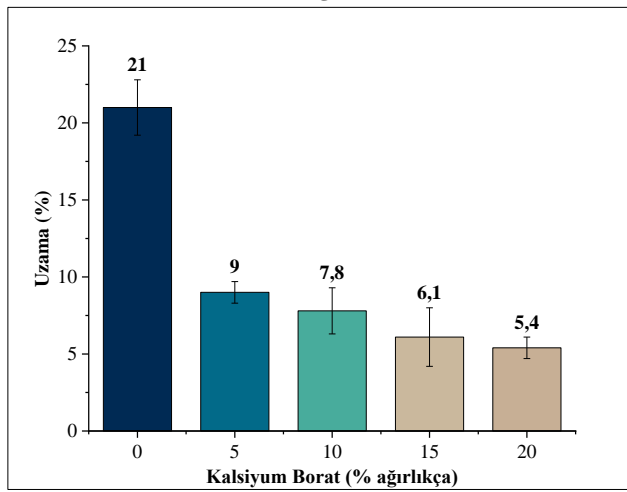
Polipropilen polimer kompozitlerin elastiklik modülü ile kalsiyum borat yüzdesi arasındaki ilişki Şekil 4A'da verilmiştir. PP matrisine kalsiyum borat eklenmesiyle kompozitin elastiklik modülünün arttığı görülmektedir. Ağırlıkça %5, 10, 15 ve 20 kalsiyum borat içeren numunelere ait elastiklik modülü sırasıyla 760, 784, 789, 806 MPa ve saf PP'nin elastiklik modülü 756 MPa olarak ölçülmüştür. Saf PP'nin elastiklik modülü ile karşılaştırıldığında, ağırlıkça %20 kalsiyum borat konsantrasyonuna sahip kompozitler için elastiklik modülü yaklaşık olarak %7 oranında artmıştır. Bunun aksine; Topçuoğlu (2016) bor bileşikleri içeren epoksi numunelerinin özelliklerini incelediği çalışmasında yapmış olduğu çekme testi sonucunda B₄C parçalarının çok yüksek sertliğe ve modüle sahip olmasına rağmen numunelerin elastiklik modülü değerlerini artırmadığını tespit etmiştir. Bunun sebebini numune hazırlama tekniğinden kaynaklanan boşluklara ve parçacık miktarının yetersiz olmasına dayandırmaktadır. Şekil 4B ve 4C'de verilen kopma mukavemeti ve akma mukavemeti sonuçları incelendiğinde kalsiyum borat ilavesinin bu değerler üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür. Uzama ile polipropilen polimer kompozitlerin kalsiyum borat yüzdesi arasındaki ilişki Şekil 4D'de verilmiştir. PP matrisine kalsiyum boratın eklenmesiyle kompozitin uzama yüzdesinin azaldığı görülmektedir. Ağırlıkça %5, 10, 15 ve 20 kalsiyum borat içeren numunelere ait uzama değerleri sırasıyla %9, 7,8, 6,1, 5,4 ve saf PP'nin uzaması %21 olarak ölçülmüştür. Saf PP'nin uzamasıyla karşılaştırıldığında, ağırlıkça %20 kalsiyum borat konsantrasyonuna sahip kompozitler için uzama %74 azalmıştır. Soykan ve Veliyeva (2020) çalışmalarında 45µm boyutundaki kolemanit (%5, 10, 15, 20) ilavesinin izotaktik PP'nin karakteristik özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Çalışma kapsamında yapılan çekme testi sonuçları; kolemanit ilavesinin kompozitlerin tüm mekanik özelliklerini az da olsa etkilediğini göstermektedir. Kolemanit içeriğinin artmasıyla birlikte elastiklik modülü artış gösterirken, ürünlerdeki

uzama yüzdesinin sürekli olarak azaldığı tespit edilmiştir. Şahin (2011)'e ait kolemanit parçacıklarıyla güçlendirilmiş polipropilenin mekanik özelliklerinin araştırıldığı bir başka çalışmada yapılan çekme testinde benzer sonuçlara ulaşılmıştır. Hacimce %5 kolemanit ilavesiyle elde edilen kompozitlerde öğütülmüş kolemanitin malzemenin elastik modülünü arttırdığı, akma gerilmesini ve akma gerinimini azalttığı tespit edilmiştir. Benzer sonuçların yer aldığı Ramazani ve diğ. (2008) ait başka bir çalışmada yapılan çekme testi sonuçları alev geciktirici dolgu içeriğinin artmasıyla çekme mukavemeti ve uzama miktarı azalırken kompozitler elastiklik modülü artış göstermiştir.

Şekil 4. PP/[Ca₃(BO₃)₂]/MA-g-PP polimer kompozitlerin çekme testi sonuçları



C

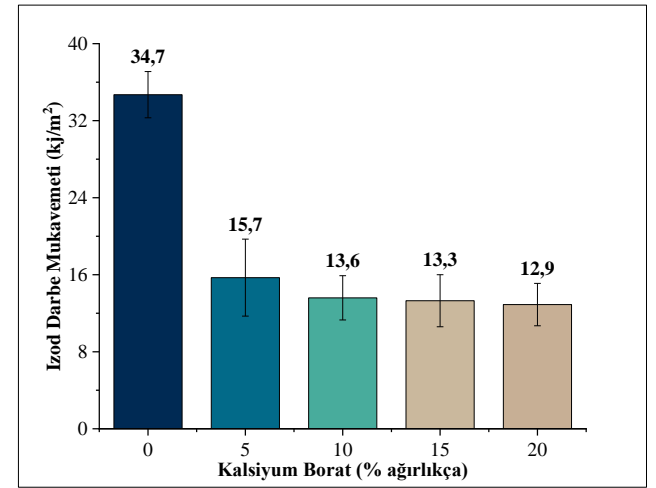


D

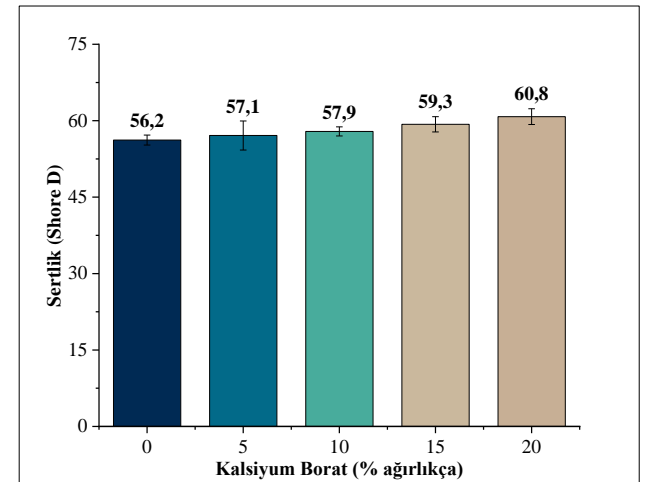
Şekil 4. devamı

İzod darbe dayanımı ile polipropilen polimer kompozitlerin kalsiyum borat yüzdesi arasındaki ilişki Şekil 5A'da verilmiştir. PP matrisine kalsiyum borat eklenmesiyle kompozitin İzod darbe dayanımının azaldığı görülmektedir. Ağırlıkça %5, 10, 15 ve 20 kalsiyum borat içeren numunelere ait İzod darbe dayanımı sırasıyla 15,7, 13,6, 13,3, 12,9 kJ/m² ve saf PP'nin İzod darbe dayanımı 34,7 kJ/m² olarak ölçülmüştür. Saf PP'nin İzod darbe mukavemeti ile karşılaştırıldığında, ağırlıkça %20 kalsiyum borat konsantrasyonuna sahip kompozitler için İzod darbe mukavemeti %63 oranında azalmıştır. Kaynak ve Işıman (2011)'a ait doğal hidrathlı kalsiyum boratın yani kolemanit mineralinin yangın geciktirici etkisini araştırdıkları çalışmada, kalsiyum borat ilavesinin yüksek darbe dayanımlı polistirenin darbe mukavemetini azalttığı görülmüştür. Benzer şekilde Öztürk (2018)'e ait bir çalışmada, PP içerisindeki boratı oranının (%10, 20, 30, 40) artmasıyla darbe mukavemetinin azaldığı tespit edilmiştir. Polipropilen polimer kompozitlerin sertliği ile kalsiyum borat yüzdesi arasındaki ilişki Şekil 5B'de verilmiştir. PP

matrisine kalsiyum boratın eklenmesiyle kompozitin sertliğinin arttığı görülmektedir. Ağırlıkça %5, 10, 15 ve 20 kalsiyum borat içeren numunelerin sertliği sırasıyla 57,1, 57,9, 59,3, 60,8 Shore D ve saf PP'nin sertliği 56,2 Shore D olarak ölçülmüştür. Saf PP'nin sertliği ile karşılaştırıldığında, ağırlıkça %20 kalsiyum borat konsantrasyonuna sahip kompozitler için sertlik yaklaşık olarak %8 oranında artmıştır. Güzel, Sivrikaya ve Deveci (2016); mekanik karıştırıcı ile hazırladıkları kolemanit/epoksi reçine ve üleksit/epoksi reçine kompozitlerin bazı özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan sertlik testi sonuçlarında her iki tür dolgu içeriğinde de benzer sonuçlar gözlemlenmiştir. Epoksi reçine içerisine katılan ağırlıkça %0, 3, 5, 10 ve 20 oranındaki dolgu maddelerinin kompozitin sertliğini artırdığı tespit edilmiştir. Bu durum kolemanit ve üleksitin, epoksi reçinesine kıyasla daha sert bir malzeme olmasına dayandırılmaktadır.



A

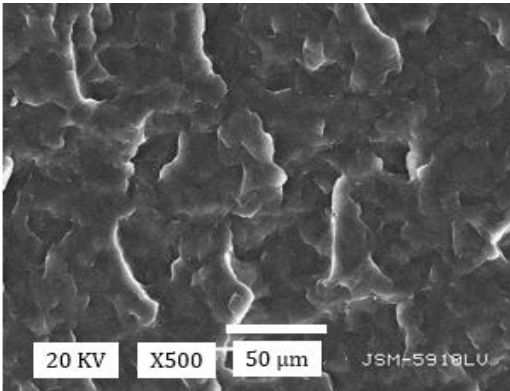


B

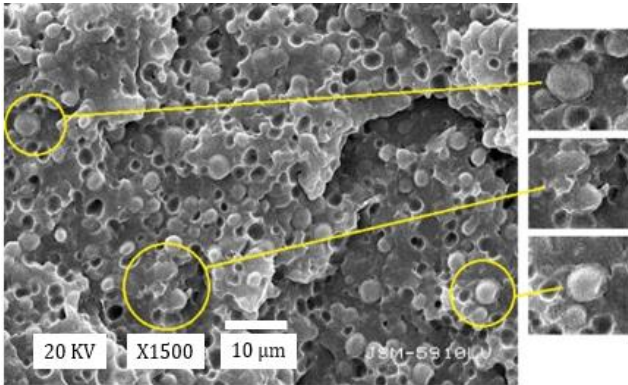
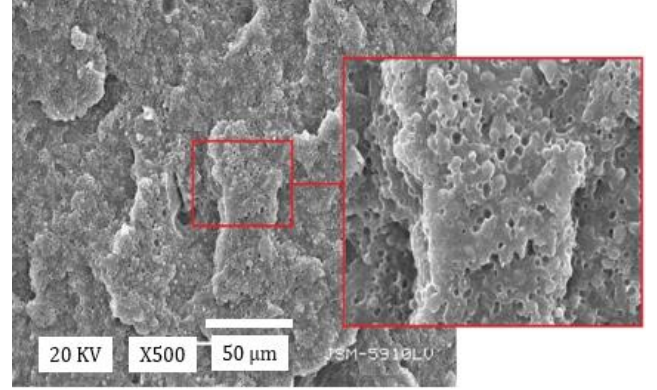
Şekil 5. PP/[Ca₃(BO₃)₂]/MA-g-PP polimer kompozitlerin İzod darbe mukavemeti ve sertlik değerleri

Çalışma kapsamında yapılan SEM analizi için, darbe testi sonucunda elde edilen numunelerin kırık yüzeyleri

kullanılmıştır. Şekil 6'da verilen %10 ve %20 dolgu ilaveli kompozitlere ait görseller incelendiğinde; kalsiyum borat partiküllerinin düzensiz bir şekle sahip olduğu görülmektedir (kırmızı işaretli bölge). Kompozit üretiminde matris içerisindeki parçacık şekli, dolgu dispersiyonu ve dolgu-matris ara yüzey yapışma malzeme özellikleri üzerinde etkilidir. Küresel dolguların kompozitler üzerinde daha yüksek çekme özelliklerine sahip olduğu, düzensiz dolguların ise daha düşük çekme özellikleri gösterdiği bilinmektedir (Hamzah ve diğ, 2014). Ayrıca partiküller için homojen bir dağılım söz konusu olsa da yer yer topaklanmalar mevcuttur (kırmızı işaretli bölge). Bunun yanı sıra bazı partikül yüzeylerinde görülen polimer kalıntıları, ara yüzey yapışmasının varlığından söz ettirmektedir. Sarı ile işaretlenmiş bu bölgelerde uyumlaştırıcı olarak kullanılan MA-g-PP partikül yüzeyini kaplayarak matris ile partikül arasında bir bağlayıcı köprü görevini üstlenmiştir. Çalışma kapsamında yapılan çekme ve darbe testi sonuçları bu yorumları desteklemektedir (Şekil 4, 5A). Ayrıca mekanik özelliklerdeki düşüş ve partiküllerin oluşturduğu boşluklar MA-g-PP miktarının yetersiz olduğunu göstermektedir.



Saf PP

PP/ [Ca₃(BO₃)₂]/MAPP (85/10/5)PP/ [Ca₃(BO₃)₂]/MAPP (75/20/5)Şekil 6. PP/ [Ca₃(BO₃)₂]/MA-g-PP polimer kompozitlerin SEM fotoğrafları

4. Sonuçlar

Kalsiyum boratın PP üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla kompozitlere yapılan mekanik ve fiziksel incelemeler sonucunda malzemenin EAİ, HDT, LOİ, nem içeriği, Vicat yumuşama noktası, elastiklik modülü, akma dayanımı, kopmada çekme 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 karıştırılmıştır ve iyi eriyik akışın sağlanması için test numunelerinin hazırlanması sırasında enjeksiyon kalıplama sıcaklığı ve enjeksiyon basıncının 220°C ve 80-100 bar olarak belirlenmiştir. Yapılan test sonuçlarında kalsiyum boratın PP matrisine dahil edilmesiyle kompozitin EAİ, % uzama, Izod darbe dayanımı azaldığı bulunmuştur. Öte yandan dolgu ilavesi HDT, LOI, Vicat yumuşama noktası, elastiklik modülü, sertliği, yoğunluğu ve nem içeriğini artırmıştır. Kopma ve akma dayanımlarında önemli bir değişim gözlenmemiştir.

LOİ değeri bir malzemenin yanmaya devam edebilmesi için gerek duyduğu oksijen miktarını ifade etmektedir. LOİ değerinin yüksek oluşu malzemenin standart atmosferik koşullar altında yanmasının daha zor olduğunu göstermektedir. Yapısında bir miktar kristal su bulduran kalsiyum borat su moleküllerine hidrojen bağı ile tutunur. Endotermik bir reaksiyon esnasında bu bağlar kırılır ve suyun açığa çıkmasına neden olur. Dolayısıyla kalsiyum borat katkılı kompozitin yanma esnasında sıcaklığı düşer ve açığa çıkan buhar yanıcı gazları seyreltir. Bu durum malzemenin daha geç yanmasına ve LOİ değerinde artışa sebep olur.

Malzemelerin akışkanlığı ile viskozitesi arasında ters orantılı bir ilişki vardır ve bir polimere parçacıklı dolgu maddelerinin eklenmesi matris içindeki molekül

hareketini kısıtlar. Bu durum da akışa karşı bir direnç oluşturur. EAİ sonuçları kalsiyum borat ilavesinin PP'nin viskozitesini artırdığını göstermektedir.

Kalsiyum borat yoğunluğunun polipropilene kıyasla daha yüksek olması sebebiyle dolgu miktarındaki artışa bağlı olarak kompozitin yoğunluğu artmıştır.

Kompozit üretiminde matris içerisindeki parçacık şekli, dolgu dispersiyonu ve dolgu-matris ara yüzey yapışması çekme özellikleri üzerinde etkilidir. Yapılan çalışmada çekme testi sonuçları incelendiğinde, akma ve kopma mukavemetinde dolgu ilavesiyle önemli bir değişim gözlenmemiştir. Fakat akma ve kopma mukavemetindeki azalma, düzensiz dolgu şekli ile ilişkilendirilebilir. Çekme özelliklerindeki bu olumsuz değişim SEM görüntüleri ile desteklenmektedir (Şekil 6). PP'ye göre daha sert bir malzeme olan kalsiyum borat PP zincirlerinin esnekliğinin azalmasına neden olabilir. Kalsiyum borat ilavesiyle uzama miktarında meydana gelen düşüş bu şekilde açıklanabilir. Kompozitler için yapılan çekme testi sonuçlarında elastiklik modülünün saf PP'den daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu, PP matrisine kalsiyum borat ilavesinin, ürünlerin deformasyona karşı direnç kazanmasına neden olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Yapılan sertlik testi sonuçları, elastiklik modülündeki artışı doğrulamaktadır. Ürünlerin darbe dayanımları da Izod darbe testleri ile detaylı olarak araştırılmıştır. PP matris içerisinde aglomerasyonun oluşmasına neden olan partiküllerin bulunması, ani kuvvet uygulandığında enerjiyi absorbe edemeden kırılmasına neden olmuştur ve bu durum darbe mukavemetinde azalma ile sonuçlanmıştır. Ayrıca polimerik matris ile çok düşük etkileşime sahip olan dolgu maddelerinin karıştırılması ile elde edilen kompozitlerde, ani yüklem sonrasında polimer/dolgu maddesi ara yüzlerindeki bağların çözülmesi darbe özellikleri üzerinde kötüleştirici bir etkiye neden olur. Çalışmada uyumlaştırıcı olarak her bir gruba ilave edilen %5 oranında MA-g-PP yeterli ara yüzey bağlanmasını yeterli miktarda sağlayamamıştır (Şekil 6).

Araştırmacıların Katkısı

Bu çalışmada; Elif ULUTAŞ, bilimsel yayın araştırması, makalenin oluşturulması, makalenin sonuçları; Münir TAŞDEMİR, çalışmanın uygulanması, sonuçların bilgisayar ortamına aktarılması, makalenin oluşturulması konularında katkı sağlamışlardır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Kaynaklar

- Bayg, M., Almeshari, B., Abid, A., Junaedi, H. & Almajid, A. (2024). The effect of maleic anhydride grafted polypropylene addition on the degradation in the mechanical properties of the PP/wood composites. *Heliyon*, 10(9). doi: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e30510>
- Bay, K. (2002). *Kolemanitten zayıf asitlerle borik asit üretimi* (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bilici, İ., Aygün, B., Deniz, C.U., Öz, B., Sayyed, M.I. & Karabulut A. (2021). Fabrication of novel neutron shielding materials: polypropylene composites containing colemanite, tincal and ulexite. *Progress in Nuclear Energy*, 141. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2021.103954>
- Chae, D.W. & Kim, B.C. (2005). Characterization on polystyrene/zinc oxide nanocomposites prepared from solution mixing. *Polymers for Advanced Technologies*, 16(11-12), 846-850. doi: <https://doi.org/10.1002/pat.673>
- Dang, Z., Fan, L., Zhao, S. & Nan, C. (2003). Dielectric properties and morphologies of composites filled with whisker and nanosized zinc oxide. *Materials Research Bulletin*, 38(3), 499-507. doi: [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(02\)01055-3](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)01055-3).
- Durğun, Z.G. (2010). *Çeşitli kalsiyum boratların sentezi, karakterizasyonu ve alev geciktirici etkinliklerinin incelenmesi* (Yüksek lisans tezi). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ediz, N. ve Özdağ, H. (2001). Bor mineralleri ve ekonomisi. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2, 133-151.
- Feng, C., Zhanga, Y., Liang, D., Liua, S., Chi, Z. & Xua, J. (2015). Influence of zinc borate on the flame retardancy and thermal stability of intumescent flame retardant polypropylene composites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 115, 224-232.
- Gültaş, A., Çankaya, A., Güllü, A., ve Gürü M. (2014). Çinko borat katkılı polipropilenin reolojik özelliklerinin belirlenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 29(2). doi: <https://doi.org/10.17341/gummfd.24326>
- Gültaş, A., Güllü, A. & Çankaya, A. (2017). Determination of the rheological properties of polypropylene filled with colemanite: determination of rheological properties of PP filled with colemanite. *Polymers for Advanced Technologies*, 28(9), 1179-1184. doi: <https://doi.org/10.1002/pat.4011>

- Güzel, G., Sivrikaya, O. & Devenci, H. (2016). The use of colemanite and ulexite as novel fillers in epoxy composites: influences on thermal and physico-mechanical properties. *Composites Part B: Engineering*, 100, 1-9.
- Hamzah, M., Hidayah, I., Mariatti, M. & Kamarol M. (2014). Dielectric and thermal properties of flame retardant fillers in polypropylene/ethylene propylene diene monomer composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 33(21), 1931-1940.
- Huang, C.K., Chen, S.W. & Wei, W.C.J. (2006). Processing and property improvement of polymeric composites with added ZnO nanoparticles through microinjection molding. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(6), 6009-6016. doi: <https://doi.org/10.1002/app.25195>
- Inaner, N.B. (2022). *Kalsiyum Borat'ın (CaB₂O₄) Polietilen Terafitalat'ın (PET) kimyasal bozunması üzerine inhibisyon etkisi ve Kalsiyum Borat katkı PET'ten üretilen şişelerin mekanik davranışlarının incelenmesi* (Yüksek lisans tezi), Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Katircioğlu Bayel, D. (2018). Alev geciktirici mineral dolgu maddeleri. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7(3), 1175-1179. doi: <https://doi.org/10.28948/ngumuh.502401>
- Kaynak, C. & Işırtman, N.A. (2011). Synergistic fire retardancy of colemanite, a natural hydrated calcium borate, in high-impact polystyrene containing brominated epoxy and antimony oxide. *Polymer Degradation and Stability*, 96(5), 798-807.
- Kim, H.S., Lee, B.H., Choi, S.W., Kim, S. & Kim, H.J. (2007). The effect of types of maleic anhydride grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(6), 1473-1482.
- Kocayavuz, Ö. (2021). *Kalsiyum borat Ca₃B₂O₆ katkı pet'in kimyasal bozunma davranışı ile kalsiyum borat/pet kompozitten üretilen şişelerin mekanik davranışlarının incelenmesi* (Yüksek lisans tezi). Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Özkan, Ş.G., Çebi, H., Delice, S. ve Doğan, M. (1997). Bor Minerallerinin Özellikleri ve Madenciligi, 2. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 224-228, İzmir.
- Öztürk, M. (2018). *Bor minerali atığı katkı polipropilen kompozit malzemelerin mekanik ve tribolojik özelliklerinin incelenmesi* (Yüksek lisans tezi).
- Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Ramazani, S.A.A., Rahimi, A., Frounchi, M. & Radman, S. (2008). Investigation of flame retardancy and physical-mechanical properties of zinc borate and aluminum hydroxide propylene composites. *Materials & Design*, 29(5), 1051-1056.
- Saylan, T. (2010). *Pa6 kompozitlerinin termal, mekanik ve tribolojik özelliklerinin incelenmesi* (Yüksek lisans tezi). Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Silveira, P.H.P.M., Santos, M.C.C., Chaves, Y.S., Ribeire, M.P., Marchi, B.Z., Monteiro, S.N., ... Bastos, D.C. (2023). Characterization of thermo-mechanical and chemical properties of polypropylene/hemp fiber biocomposites: impact of maleic anhydride compatibilizer and fiber content. *Polymer*, 15(15), doi: 10.3390/polym15153271
- Soykan, U. & Valiyeva, F. (2020). The effect of colemanite addition on the microstructural and mechanical characteristics of IPP. *Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology A - Applied Sciences and Engineering*, 21, 28-39.
- Şahin, T. (2011). Mechanical and thermal properties of colemanite filled polypropylene. *Raw Materials And Applications*, 64(9), 16-21.
- Tjong, S.C & Liang, G.D. (2006). Electrical properties of low-density polyethylene/ZnO nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 100(1), 1-5. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.11.029>
- Tombal, T.D., Özkan, Ş.G., Ünver, İ.K. ve Osmanlıoğlu, A.E. (2016). Bor bileşiklerinin özellikleri, üretimi, kullanımı ve nükleer reaktör teknolojisinde önemi. *Bor Dergisi*, 1(2), 86-95.
- Topçu, U. ve Soyhan, H.S. (2022). Bor mineralinin yangın geciktirici etkileri. *Uluslararası Yakıtlar Yanma Ve Yangın Dergisi*, 10(1), 28-37 doi: <https://doi.org/10.52702/fce.1039589>
- Topçuoğlu, E. (2016). *Preparation and characterization of polymer composites containing boron compounds* (Yüksek lisans tezi). Orta Doğu Teknik Üniversitesi Uygulamalı Bilimler Enstitüsü, Ankara.
- Ulutaş, E. & Taşdemir, M. (2023). Effect of UV aging on the physical properties of polypropylene/zinc borate polymer composites. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 12(1), 97-103. doi: <https://doi.org/10.17798/bitlisfen.1195035>

- Uygunoğlu, T., Güneş, I. & Brostow, W. (2015). Physical and mechanical properties of polymer composites with high content of wastes including boron. *Materials Research*, 18(6), 1188-1196.
- Üreyen, M.E. & Kaynak, E. (2019). Effect of zinc borate on flammability of pet woven fabrics. *Advances in Polymer Technology*, 1-13. doi: <https://doi.org/10.1155/2019/7150736>
- Xu, Y., Brittain, W. J., Xue, C. & Eby, R.K. (2004). Effect of clay type on morphology and thermal stability of PMMA-clay nanocomposites prepared by heterocoagulation method. *Polymer*, 45(11), 3735-3746. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.03.058>
- Yang, K., Yang, Q., Li, G., Sun, Y. & Feng, D. (2006). Morphology and mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. *Materials Letters*, 60(6), 805-809. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.10.020>
- Yerlesen, U. & Taşdemir M. (2015). Effect of zinc oxide and zinc borate on mechanical properties of high density polyethylene. *Romanian Journal Of Materials*, 45(4), 364-369.