



Dinamik olarak vulkanize edilmiş PP/SR harmanlarının mekanik, ısı ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi

Mehmet KODAL*

Kocaeli Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kocaeli
mehmet.kodal@kocaeli.edu.tr, Tel: (262) 373 28 02 (138)

Geliş: 23.05.2017, Kabul Tarihi: 02.10.2017

Öz

Günümüzde termoplastikler gibi işlenebilmeleri nedeniyle termoplastik bir faz ve dinamik olarak çapraz bağlanmış bir elastomerden oluşan termoplastik vulkanizatlar (TPV) teknik ve ekonomik açıdan oldukça önem kazanmıştır. Bu çalışmada, endüstriyel olarak üretilen TPV'lere muadil olabilecek polipropilen (PP)/silikon kauçuk (SR) TPV'leri üretilmiş ve mekanik, ısı ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. PP matrisinde SR'yi çapraz bağlayabilmek için peroksit kürlenme ajanı ve çapraz bağlanma verimini artırmak içinse triallil izosiyanürat (TAIC) koajan olarak kullanılmıştır. Eriyik harmanlama sırasında yapılan tork ölçümleri, peroksit varlığında polipropilen/silikon kauçuk harmanlarının daha düşük eriyik viskozitesi değerleri sergilediğini göstermiştir. Peroksit ilavesi ile birlikte PP fazda meydana gelen zincir bölünme reaksiyonlarının PP/SR TPV'lerinin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilediği, aksine TAIC ilavesiyle peroksit varlığında düşen mekanik özelliklerin kayda değer derecede arttığı tespit edilmiştir. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizlerinden, SR'nin PP matrisinde homojen bir dağılım sergilediği gözlenmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analiz sonuçlarından, SR ilavesinin PP'nin kristallenmesini baskıladığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polipropilen; Silikon kauçuk; Dinamik vulkanizasyon

* Yazışmaların yapılacağı yazar

Giriş

Polipropilen (PP), kolay işlenebilirliği ve geniş kullanım alanı nedeniyle en sık kullanılan ticari termoplastik polimerlerden bir tanesidir. Ancak, özellikle düşük sıcaklıklarda darbe dayanımının düşük olması kullanım alanını kısıtlamaktadır. Literatürde, bu durumu bertaraf etmek için PP'nin etilen-propilen kauçuk (EPR) (Han ve White, 1995), etilen propilen dien monomeri (EPDM) (Prut vd., 2008) ve stiren/etilen-büten/stiren (SEBS) (Srinivasan ve Gupta, 1994) gibi çeşitli kauçuklarla karıştırıldığı görülmektedir. Kauçuk komponent PP gibi termoplastik bir polimer ile eriyik harmanlama işlemi ile karıştırılırken vulkanize edilir. Bu prosese dinamik vulkanizasyon (DV) prosesi adı verilmektedir. Dinamik vulkanizasyon prosesinde sürekli fazın termoplastik olması işlenebilirliği ve malzemenin geri dönüşebilirliğini muhafaza ederken, polimer matris içinde dağıtılan faz olan vulkanize edilmiş kauçuk parçacıkları ise malzemeye oda sıcaklığında elastikiyet kazandırmaktadır (Leite vd., 2011). Elde edilen termoplastik vulkanizatların (TPV) geri dönüşebilir olması, elastik özellik sergilemesi ve kolay işlenebilirliği onların özellikle otomotiv sektörü başta olmak üzere yapı sektörü gibi alanlarda kullanılabilmelerine olanak sağlamaktadır (Chatterjee ve Naskar, 2007). Endüstriyel olarak üretilen TPV'ler, etilen propilen dien monomeri (EPDM) ve PP'den oluşmaktadır (Coran ve Patel, 1981). Literatürde, EPDM dışında nitril kauçuk (Zhang vd., 2002), akrilik kauçuk (Soares vd., 2008), stiren bütadien kauçuk (Leite vd., 2011) ve doğal kauçuk (Thitithammawong vd., 2007) gibi bir takım elastomerlerin de PP ile harmanlanarak TPV'ler elde edildiği görülmektedir.

Literatürden elde edilen veriler, silikon kauçuk (SR)'nin PP ile harmanlandığı bir çalışma olmadığını göstermiştir. Bu noktadan hareketle bu çalışmada, ticari olarak satılan PP/EPDM termoplastik vulkanizatlara muadil olabilecek, elastomer olarak silikon kauçuk içeren ve polipropilen matrisinden oluşan termoplastik vulkanizatlar hazırlanmış ve mekanik, ısıl ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. SR, ısıl

kararlılığı yüksek, turbo motor bağlantı hortumları gibi yüksek sıcaklık ve basınca dayanım gerektiren parçalarda kullanılabilen, düşük sıcaklıklarda yüksek tokluk gösteren, kimyasal kararlılığı ve oksidasyon, nem ve ozon direnci yüksek olan ve toksik olmayan bir elastomerdir (Sirin vd., 2016; Demir vd., 2005). Bu gibi üstün özelliklerinden dolayı, otomotiv, medikal, yapı, tekstil ve hava-uzay sanayinde kullanım alanı bulmaktadır (Yilgor vd., 2011).

TPV'lerde kullanılan elastomer türünün yanında, dikkat edilmesi gereken bir diğer önemli parametre ise çapraz bağlayıcı ajan seçimidir. Dinamik vulkanizasyonda, sıklıkla fenolik reçineler, kükürt ve peroksitler kullanılmaktadır (Naskar, 2004). Dikümil peroksit (DCP), tipik vulkanizasyon sıcaklıklarında PP gibi doymuş polimerler için hızlı bir pişme sağlar (Halimatuddahlana vd., 2005). Bu nedenle, bu çalışmada çapraz bağlayıcı ajan olarak DCP kullanılmıştır.

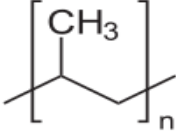
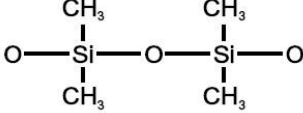
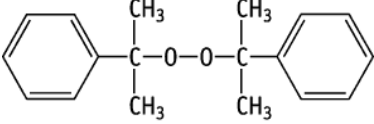
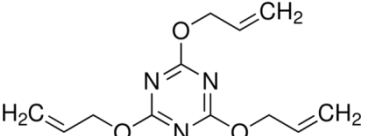
Bu çalışmada, eriyik harmanlama yöntemiyle SR'yi PP matriste DCP varlığında çapraz bağlayarak ve çapraz bağlamaksızın PP/SR harmanları üretilmiştir. Çapraz bağlanma verimini artırmak için koajan olarak triallil izosiyanürat (TAIC) kullanılmıştır. PP/SR, PP/SR/DCP ve PP/SR/DCP/TAIC harmanlarının mekanik, ısıl ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

Materyal ve Yöntem

Malzemeler

Çalışmada kullanılan malzemeler Tablo 1'de gösterilmektedir. Çalışmada MFR değeri 20-28 (230 °C/2.16 kg) olan ve Petkim'den temin edilen PP kullanılmıştır. Elastomer olarak ise camsı geçiş sıcaklığı (T_g) -37 °C olan SR kullanılmıştır. SR, Dow Corning firmasından satın alınmıştır. Çapraz bağlayıcı ajan olarak dikümil peroksit (DCP) ve çapraz bağlanma verimini artırmak için ise koajan olarak triallil izosiyanürat (TAIC) kullanılmıştır. DCP ve TAIC sırasıyla Pergan ve RPM kauçuk firmalarından temin edilmiştir.

Tablo 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

Malzeme	Kimyasal Yapısı
Polipropilen (PP)	
Silikon Kauçuk (SR)	
Dikümil Peroksit (DCP)	
Triallil izosiyanat (TAIC)	

Mikro-harmanlama yöntemiyle örnek hazırlama

PP, PP/SR, PP/SR/P ve PP/SR/P/T harmanları çift vidalı bir ekstrüderde (15 ml Xplore model mikro-harmanlayıcı) 200 °C'de eriyik karıştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. PP/SR oranı kütlece %90/10 şeklinde ele alınmıştır. DCP ve TAIC, PP/SR miktarının %1-2-3'ü olacak şekilde üç farklı yükleme oranında (1-2-3 phr) kullanılmıştır. Harmanlama şartları 100 rpm vida hızı ve 3 dakika alıkonma süresi şeklindedir. Mikro-harmanlama işleminden hemen sonra eriyik haldeki karışım mikro-kalıplama cihazının transfer silindiri yardımıyla alınarak kalıplanmıştır. Enjeksiyon kalıplama makinesinin eriyik sıcaklığı ve kalıp sıcaklığı sırasıyla 200 °C ve 25 °C'dir. Enjeksiyon basıncı ise 10 bardır. Elde edilen harmanlar DCP ve TAIC miktarına göre isimlendirilmiştir. Örneğin, PP/SR/1P/2T harmanı, sırasıyla 1 phr peroksit ve 2 phr koajan içermektedir.

Karakterizasyon

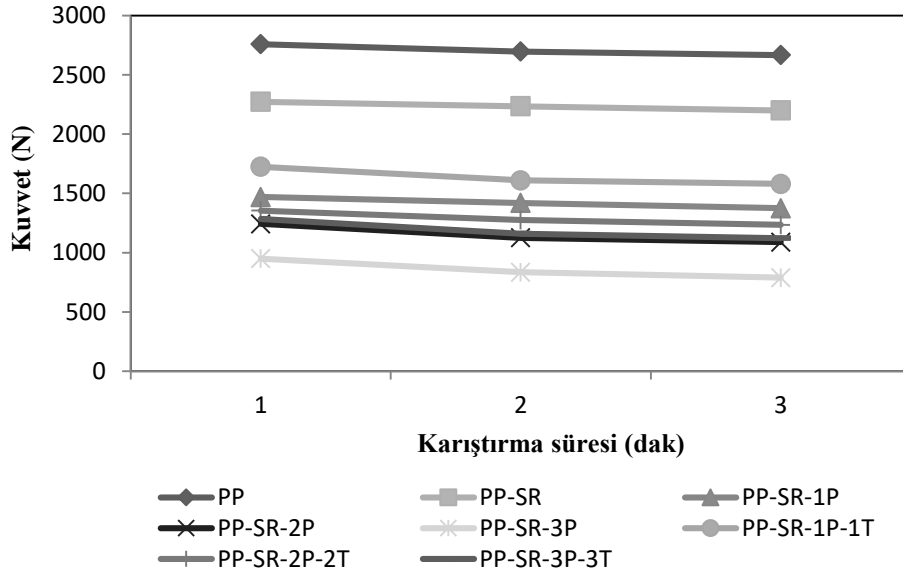
Mikro-harmanlayıcının kovanı sabit bir eksen üzerinde dönen ve diğer uçtaki yük hücresi ile

dengelediği bir manivela üzerinde konumlandırılmıştır. Yük hücresi 10 kN aralığındadır. Yük hücresi, polimer eriyiği devir daim kanalı boyunca ya da kafa kısmına doğru pompalanırken alt kısma doğru vida tarafından uygulanan itme kuvvetine karşılık kovan tarafından uygulanan dikey kuvvetleri ölçer. Herhangi bir polimer için eriyik hacmi, vida hızı ve kovan sıcaklığı sabitlenirse polimerin eriyik viskozitesinin değişimi dikey kuvvet izlenerek anlaşılabilir. Bu çalışmada, dikey kuvvet ölçümleri kompozisyonun bir fonksiyonu olarak proses edilen malzemelerin eriyik viskozitelerini karşılaştırmak için yapılmıştır. Dikey kuvvet verileri besleme yapıldıktan sonraki her dakika için kaydedilmiştir. PP, PP/SR, PP/SR/P ve PP/SR/P/T harmanlarının çekme testleri ISO 527 standardına uygun olarak 25 mm/dak çekme hızında Instron (Model 3345) çekme test cihazı ile yapılmıştır. Charpy darbe dayanımı testleri ise ISO 179-1 standardına göre Zwick/Roell marka darbe test cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Darbe testinden önce her bir örneğe 2 mm'lik V-şekilli çentik açılmıştır. PP, PP/SR, PP/SR/P ve PP/SR/P/T harmanlarının ısıl özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılarak yapılmıştır. DSC analizleri, N₂ gazı altında, 10 °C/dak hızla, örneklerinin 25 °C'den 200 °C'ye ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. PP'nin yüzde kristalinite (%X_C) değeri Eşitlik (1) kullanılarak elde edilmiştir.

$$\%X_C = (\Delta H_m / \Delta H_m^* \phi) \times 100 \quad (1)$$

,burada ΔH_m PP'nin DSC eğrilerinden elde edilen erime entalpisini (J/g), ΔH_m^* %100 kristalin PP'nin erime entalpisini (207 J/g) (Kodal, 2016) ve ϕ ise PP'nin harmanladaki kütle fraksiyonunu göstermektedir.

Harmanların darbe testi sırasında oluşan kırılma yüzey morfolojileri JEOL JSM 6060 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Analizden önce örnekler altın ile kaplanarak ark oluşumu engellenmiştir.



Şekil 1. PP, PP/SR, PP/SR/P ve PP/SR/P/T harmanlarının dikey kuvvet ölçüm sonuçları

Tablo 2. PP, PP/SR, PP/SR/P ve PP/SR/P/T harmanlarının mekanik analiz test sonuçları

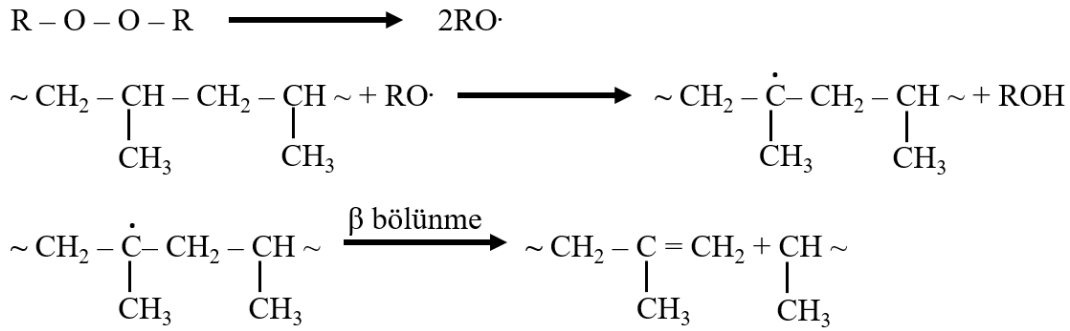
Örnek Adı	E-Modulus (MPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Charpy Darbe Dayanımı (kJ/m ²)
PP	579,5 ± 9,7	39,6 ± 0,1	740,8 ± 15,9	16,6 ± 0,5
PP/SR	560,7 ± 10,3	40,4 ± 1,1	888,7 ± 4,6	32,6 ± 1,1
PP/SR/1P	448,7 ± 23,2	24,8 ± 1,3	37,3 ± 8,1	21,6 ± 1,4
PP/SR/2P	417,8 ± 2,3	23,6 ± 0,5	19,6 ± 6,1	21,3 ± 0,2
PP/SR/3P	409,3 ± 1,9	23,7 ± 0,4	4,3 ± 1,0	17,8 ± 0,5
PP/SR/1P/1T	456,7 ± 5,2	25,3 ± 0,2	68,6 ± 17,9	25,5 ± 1,3
PP/SR/2P/2T	445,2 ± 4,7	26,0 ± 0,2	73,7 ± 4,9	23,0 ± 0,3
PP/SR/3P/3T	437,5 ± 2,3	24,9 ± 0,1	36,8 ± 13,6	21,9 ± 0,6

Bulgular ve Tartışma

Dikey kuvvet ölçümleri

PP, PP/SR, PP/SR/P ve PP/SR/P/T harmanlarının eriyik karıştırma işlemi sırasında zamana karşı dikey kuvvet değerleri bir başka ifadeyle eriyik viskoziteleri belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 1’de gösterilmiştir. Şekil 1’den görüleceği üzere, esnek yapıda bir polimer olan SR ilavesi karıştırma esnasında akışkanlığı kolaylaştırmıştır. Bununla birlikte, 1 phr peroksit (P) içeren PP/SR harmanının eriyik viskozitesinin PP/SR ile kıyaslandığında daha düşük olduğu ve eriyik viskozitedeki bu azalışın artan miktarlarda peroksit kullanıldıkça

azalmaya devam ettiği tespit edilmiştir. Bu durum, peroksit varlığında PP’de meydana gelen zincir bölünme reaksiyonlarından kaynaklanmıştır (Patermann ve Altstadt, 2014). Bununla birlikte, PP/SR/P harmanlarına koajan (T) ilavesi ile birlikte peroksit ilavesi ile birlikte düşen eriyik viskozitenin arttığı görülmektedir. Bu durum, peroksit varlığında oluşan radikallerin TAIC ilavesi ile birlikte engellenmesinden kaynaklanmaktadır. Genel olarak, PP ile kıyaslandığında diğer tüm harmanların daha düşük eriyik viskoziteye sahip olması eriyik harmanlama sırasında güç tüketimi bakımından bir avantaj oluşturmaktadır.



Şekil 2. Peroksit varlığında PP zincirlerinde meydana gelen β -zincir bölünme reaksiyonları (Chatterjee ve Naskar, 2007)

Mekanik özellikler

PP/SR TPV'lerinin mekanik özellikleri çekme ve Charpy darbe testleriyle belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 2'de özetlenmiştir.

Tablo 2'de görüldüğü gibi, silikon kauçuk (SR) ile harmanlanması sonucu saf PP'nin yaklaşık 579 MPa olan E-modülü değerinde nispi bir azalış meydana gelmiştir. Bununla birlikte, DCP ile çapraz bağlama işleminin ardından PP/SR karışımlarının modül değerinde keskin bir azalma meydana gelmiştir. E-Modülünde meydana gelen bu azalış DCP miktarının 1 phr'dan 3 phr'a artırılması ile birlikte devam etmiştir. Bu durum, peroksit varlığında PP zincirlerinde meydana gelen zincir bölünme reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. DCP varlığında meydana gelen vulkanizasyonda, eş zamanlı olarak birbiriyle rekabet eden iki reaksiyon mevcuttur. Bu reaksiyonlardan biri kauçuktaki çapraz bağlanma reaksiyonu ve diğeri ise olefinik ana polimer zincirindeki tersiyer hidrojen atomlarının absorpsiyonu sonucu meydana gelen β -zincir bölünmesinden kaynaklanan ve PP fazında meydana gelen bozunma reaksiyonudur (Baldwin vd., 1970; Hofmann, 1987; Chatterjee ve Naskar, 2007). Peroksit varlığında PP/SR harmanlarının E-modülü değerlerinde meydana gelen azalmalar PP fazında gerçekleşen β -zincir bölünme reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Peroksit varlığında PP zincirlerinde meydana gelen β -zincir bölünme reaksiyonları Şekil 2'de gösterilmektedir.

Şekil 2'de gösterildiği şekilde PP'de meydana gelen β zincir bölünme reaksiyonları sonucu

PP'de moleküler ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Bu durum ise, DCP varlığında PP/SR harmanlarının mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bununla birlikte, koajan olarak TAIC kullanılması ile birlikte, PP/SR harmanlarının peroksit ilavesiyle azalan mekanik özelliklerinin geri kazanıldığı görülmektedir (Tablo 2). Koajanlar, reaktivitelerinden dolayı peroksitler tarafından oluşturulan radikalleri daha etkin hale getirirler. Aynı zamanda, çapraz bağlanma veremliliğinin artmasına ve çapraz bağlanma esnasında network (ağ yapısına) oluşumuna katılmamış istenmeyen yan reaksiyonların oluşumunun engellenmesine neden olurlar (Henning ve Boye, 2009). PP/SR/P harmanlarına TAIC eklenmesiyle birlikte E-Modül değerlerinin verilen bir DCP yükleme oranında arttığı görülmektedir. Örneğin, 3 phr DCP içeren PP/SR harmanının 409,3 MPa olan E-modül değeri 3 phr TAIC ilavesi ile birlikte yaklaşık %7 artarak 437,5 MPa'ya yükselmiştir. TAIC ilavesi ile birlikte E-Modül değerlerinde meydana gelen bu artışlar, PP'de meydana gelen zincir bölünme reaksiyonlarının kısmen de olsa engellenmesi ve SR'nin çapraz bağlanma derecesinin artmasından kaynaklanmıştır.

Tablo 2'de görüldüğü gibi saf PP ile kıyaslandığında PP/SR harmanının akma dayanımı değişmeden kalmıştır. Bu durum, SR'nin PP matris içinde homojen bir şekilde dağılmasından kaynaklanmıştır. Bu durum, SEM analiz sonuçlarında detaylı bir şekilde tartışılmıştır. Bununla birlikte, DCP varlığında PP'de meydana gelen zincir bölünme reaksiyonları nedeniyle PP/SR harmanlarının akma dayanımı değerlerinde azalma gözlenmiştir. Koajan içeren

PP/SR/P harmanlarının da benzer akma dayanımı değerleri sergilediği tespit edilmiştir.

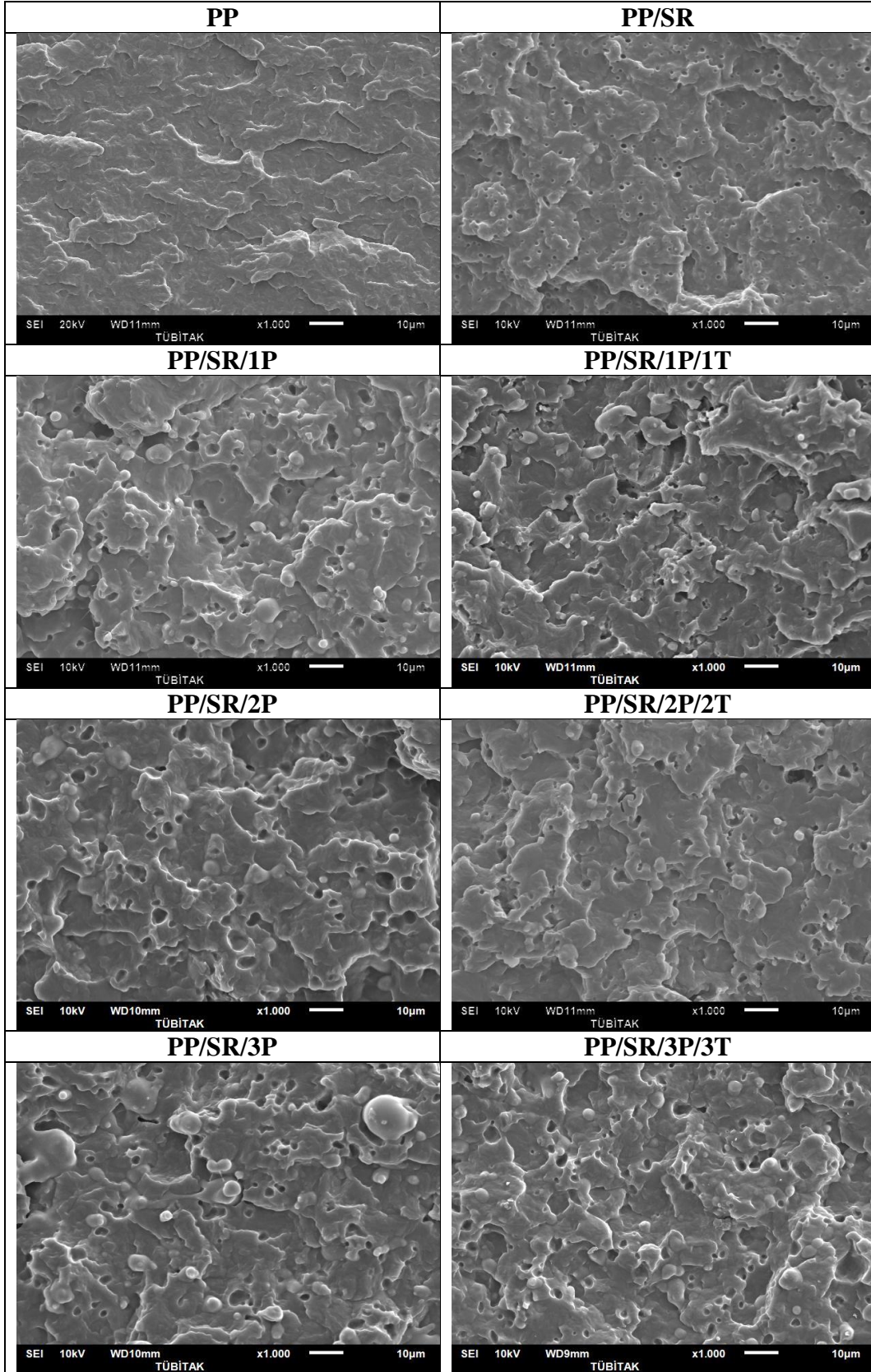
PP matrisine SR eklenmesi ile birlikte, PP'nin kopmada uzama değerinde kayda değer bir artış elde edilmiştir. Bu durum, SR varlığında daha elastik, tok bir malzeme elde edilmesini sağlamıştır. Literatürde, benzer bulgular farklı elastomerler ile harmanlanan PP karışımlarında da elde edilmiştir (Mohamad vd., 2013; Abadchi ve Jalali-Arani, 2015). Bununla birlikte, E-modülü ve akma dayanımında meydana gelen değişikliklere benzer şekilde, PP'ye peroksit ilavesi ile meydana gelen zincir bölünme reaksiyonları kopmada uzama değerlerinde de ciddi azalmalara neden olmuştur. Peroksit ilavesi ile düşen kopmada uzama değerleri ise 1, 2 ve 3 phr TAIC ilavesi ile sırasıyla ~%83, ~%1613 ve ~%88 oranında geri kazanılmıştır.

PP'nin SR ile karıştırılması sonucu darbe dayanımının önemli derecede arttığı görülmektedir. SR ile harmanlandıktan sonra, PP'nin 16,6 kJ/m² olan darbe dayanımı yaklaşık olarak %96 artarak 32,6 kJ/m²'ye yükselmiştir. PP'nin darbe dayanımındaki bu artış, SR'nin elastik davranışından kaynaklanmaktadır (Khalili vd., 2011). Ayrıca, SR'nin PP matris içinde homojen ve küçük partiküller şeklinde dağılması da PP'nin darbe dayanımının artmasında önemli bir etken olmuştur (Kodal, 2016). Bununla birlikte, peroksit ile çapraz bağlanmış PP/SR TPV'lerinin de darbe dayanımının saf PP ile kıyaslandığında daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak, PP/SR harmanı ile kıyaslandığında DCP ile çapraz bağlı harmanların darbe dayanımı değerlerinde azalmalar görülmektedir. DCP varlığında PP'nin bozunması sonucu, SR'nin PP içinde daha büyük partiküller şeklinde dağılması PP/SR arasındaki arayüzey etkileşiminin daha zayıf olmasına neden olmuş ve bu durum PP/SR harmanları ile kıyaslandığında, PP/SR/P harmanlarının darbe dayanımı değerlerinde azalmalara sebebiyet vermiştir. TAIC ilavesiyle PP/SR/P harmanlarının darbe dayanımı değerlerinde kısmi artışlar tespit edilmiştir. TAIC varlığında çapraz bağ verimliliğinin artması ve daha uzun

çapraz bağların varlığının darbe dayanımının artmasında etken olduğu düşünülmektedir.

Morfolojik özellikler

Şekil 3'de saf PP, PP/SR, farklı oranlarda DCP ile çapraz bağlanmış ve koajan içeren PP/SR harmanlarının Charpy darbe testi ile kırılmış yüzeylerinden elde edilen taramalı elektron mikroskopu (SEM) analiz sonuçları görülmektedir. Şekil 3'den görüleceği üzere saf PP yumuşak bir yüzey morfolojisi sergilemektedir. SR içeren PP/SR karışımlarının SEM mikrografığı incelendiğinde ise, SR'nin PP matrisinde küresel küçük tanecikler şeklinde homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir. Küresel şekilli SR taneciklerin ortalama tanecik boyutunun ise 1±0,1 µm olduğu tespit edilmiştir. 1 phr DCP içeren (PP/SR/1P) karışımda ise, SR taneciklerin PP matrisinde homojen bir dağılım göstermelerine rağmen daha büyük tanecikler şeklinde dağıldığı tespit edilmiştir. PP/SR/1P'ye benzer yüzey morfolojileri, daha yüksek miktarda DCP içeren PP/SR karışımlarında da görülmektedir. Bununla birlikte, 3 phr çapraz bağlayıcı ajan varlığında tanecik boyutu yaklaşık 7 µm olan SR taneciklerine de rastlanmaktadır. Genel olarak, PP/SR harmanları ile kıyaslandığında, DCP varlığında SR taneciklerinin daha büyük boyutlarda PP matrisinde dağıldıkları tespit edilmiştir. DCP varlığında oluşan serbest radikallerin TAIC ilavesi ile birlikte azalması ve çapraz bağlanma verimliliğinin ve buna paralel olarak PP'nin molekül ağırlığının artması daha düz bir yüzey morfolojisi elde edilmesini sağlamıştır. Bunlara ilaveten, TAIC içeren karışımlarda dağıtılan faz olan SR'nin daha küçük boyutlarda matris içinde dağıldıkları gözlenmiştir.



Şekil 3. PP, PP/SR, PP/SR/P ve PP/SR/P/T karışımlarının SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron)

Tablo 3. DSC analiz sonuçları

Malzemeler	T _{m,onset} (°C)	T _{m,peak} (°C)	T _{m,endset} (°C)	ΔH _m (J/g)	%X _c
PP	161,2	170,8	176,4	75,7	36,5
PP-SR	156,9	168,3	174,9	59,9	32,1
PP-SR-1P	158,0	169,3	175,6	65,7	35,3
PP-SR-2P	158,6	166,5	171,4	73,6	39,6
PP-SR-3P	159,5	167,3	172,9	79,1	42,6
PP-SR-1P-1T	159,9	166,7	172,5	63,7	34,3
PP-SR-2P-2T	160,8	166,5	172,8	57,7	31,1
PP-SR-3P-3T	160,9	167,0	172,9	56,3	30,4

DSC Analiz Sonuçları

Karışımlarda, PP matrisin ısı davranışını belirlemek için DSC testleri yapılmıştır. Saf PP'nin ve tüm karışımların DSC analiz sonuçları Tablo 3'de gösterilmektedir. Tablo 3'den görüleceği üzere, PP'nin erime entalpisi (ΔH_m) SR ilavesiyle birlikte 75,7 J/g'dan 59,9 J/g'a azalmıştır. Erime entalpisi değerleri malzemenin kristalinitesine bağlıdır. Bu durum, sistemin kristalizasyon davranışının silikon kauçuk varlığından etkilendiğini göstermektedir. Martuscelli ve arkadaşları (Martuscelli vd., 1982; Bartczak vd., 1984) termoplastik elastomerlerin kristalizasyon davranışına kauçuk fazın etkisini detaylı bir şekilde araştırmışlardır. Yapılan araştırmada, kauçuk taneciklerinin sferulitik alan içinde ve arasında buldukları ifade edilmektedir. Bu yaklaşımdan yola çıkarak, SR varlığında PP'nin yüzde kristalinite (%X_c) ve ΔH_m değerlerinde meydana gelen azalmanın, SR'nin polipropilenin kristallenmesini baskılamasından kaynaklandığı söylenebilir. Bununla birlikte, SR'nin PP'ye eklenmesi aynı zamanda PP'nin erime sıcaklığının da düşmesine neden olmuştur. Flory-Huggins teorisine göre (Florry, 1953) uyumlu olan karışımlarda erime sıcaklığında meydana gelen azalma karışımı oluşturan komponentlerin etkileşiminin iyileşmesi ile alakalıdır. Ancak, birbirleriyle uyumlu olmayan karışımlarda erime sıcaklığında meydana gelen azalma kristallenme yeteneği

olmayan bileşenin kristal büyümesini engellemesinden kaynaklanmaktadır (George vd., 2000). Bu durum, mükemmel yapıda olmayan kristallerin oluşmasına neden olmaktadır. PP/SR harmanlarında SR tarafından PP kristal oluşumunun engellenmesi, PP'nin erime sıcaklığında azalmaya sebebiyet vermiştir. PP/SR harmanlarının DCP ile çapraz bağlanmasından sonra elde edilen harmanların daha yüksek ΔH_m ve %X_c değerleri sergilediği görülmektedir. DCP'nin artan miktarı ile birlikte bu değerlerin de arttığı Tablo 3'den görülmektedir. PP/SR harmanlarında DCP'nin artan miktarlarda kullanılması mekanik analiz test sonuçlarında da tartışıldığı üzere PP'nin daha fazla bozunmasına veya başka bir ifadeyle molekül ağırlığının azalmasına neden olmaktadır. Bozunma sonrası PP'nin zincir uzunluğunun azalması polimer zincirlerin daha kolay bir şekilde üst üste katlanmasına veya bir diğer ifadeyle daha kolay düzenli bölgeler oluşturmalarına olanak sağlar. Bu durum ise, PP/SR TPV'lerinde kristalinitenin artmasına neden olmaktadır (Thitithammawong vd., 2012). Yüzde kristalinite değerlerinde gözlemlenen bu artış TAIC içeren PP/SR TPV'lerinde ise tersine dönmektedir. PP/SR/P harmanlarıyla kıyaslandığında, TAIC ilavesiyle birlikte ΔH_m ve %X_c değerlerinin de azaldığı görülmektedir. Bu durum, TAIC varlığında çapraz verimliliğinin artmasından kaynaklanmaktadır. TAIC

ilavesiyle birlikte oluşan ağ (network) yapı sferulit oluşumunu engellemekte, böylece %X_c değerleri azalmaktadır.

Sonuçlar

Çalışma kapsamında, dinamik vulkanizasyon yöntemiyle çapraz bağlayıcı ajan DCP varlığında PP/SR harmanlarını içeren termoplastik vulkanizatlar başarılı bir şekilde üretilmiştir. Çapraz bağ verimliliğini artırmak için ise koajan olarak TAIC kullanılmıştır. SR ilavesi ile birlikte PP'nin eriyik viskozitesinin azaldığı ve bu azalmanın DCP ilavesi ile birlikte devam ettiği gözlenmiştir. PP/SR harmanlarına DCP ilavesi ile birlikte, PP'de β-zincir bölünme reaksiyonları meydana geldiği ve bu durumun E-modülü, akma dayanımı ve darbe dayanımı gibi mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, PP/SR TPV'lerine koajan ilavesi ile birlikte DCP ilavesiyle birlikte azalan mekanik özelliklerin geri kazanıldığı tespit edilmiştir. SR'nin PP matris içinde homojen bir şekilde dağıldığı SEM analiz sonuçlarından elde edilmiştir. DSC analiz sonuçları, DCP varlığında en yüksek yüzde kristalinite değerleri elde edildiğini göstermiştir.

Teşekkür

Çalışmaya olan katkılarından dolayı Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Doç.Dr. Güralp Özkoç'a çok teşekkür ederim.

Kaynaklar

Abadchi, M.R. ve Jalali-Arani, A., (2015). Synergistic effects of nano-scale polybutadiene rubber powder (PBRP) and nanoclay on the structure, dynamic mechanical and thermal properties of polypropylene (PP), *Iran Polymer Journal*, **24**, 805-813.

Baldwin, F.P., Borzel, P., Cohen, C.A., Makowski, H.S. ve Van de Castle, J.F., (1970). The influence of residual olefin structure on EPDM vulcanization, *Rubber Chemistry and Technology*, **43**, 522-548.

Bartczak, Z., Galeski, A. ve Martuscelli, E. (1984). Spherulite growth in isotactic polypropylene-based blends: energy and morphological considerations, *Polymer Engineering and Science*, **24**, 1155-1165.

Chatterjee, K. ve Naskar, K., (2007). Development of thermoplastic elastomer based on maleated ethylene propylene rubber (m-EPM) and polypropylene (PP) by dynamic vulcanization, *eXPRESS Polymer Letters*, **1**, 527-534.

Coran, A.Y. ve Patel R., (1981). Rubber-thermoplastics compositions. Part IV. Thermoplastics vulcanizates from various rubber-plastic combinations, *Rubber Chemistry and Technology*, **54**, 892-903.

Demir, M.M., Menciloglu, Y.Z. ve Erman, B., (2005). Effect of filler amount on thermoelastic properties of poly(dimethylsiloxane) networks, *Polymer*, **46**, 4127-4134.

Florry, P.J. (1953). *Principles of polymer chemistry*, New York: Cornell University Press.

George, S., Varughese, K.T. ve Thomas, S., (2000). Thermal and crystallization behavior of isotactic polypropylene/nitrile rubber blends, *Polymer*, **41**, 5485-5503.

Halimatuddahlia, Ismail, H. ve Md. Akil, H., (2005). The Effects of Dynamic Vulcanization by Dicumyl Peroxide (DCP) and N,N-m-phenylene bismaleimide (HVA-2) on the properties of polypropylene (PP)/ethylene-propylene diene terpolymer (EPDM)/natural rubber (NR) blends, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **44**, 1217-1234.

Han, P.K. ve White J.L., (1995). Rheological studies of dynamically vulcanized and mechanical blends of polypropylene and ethylene-propylene rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, **68**, 728-738.

Henning, S.K. ve Boye, W.M., (2009). Fundamentals of curing elastomers with peroxides and coagents II: understanding the relationship between coagent and elastomer, *Rubber World*, **240**, 31-39.

Hofmann, W., (1987). Crosslinking agents in ethylene-propylene rubbers. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **40**, 308-332.

Khalili, S.M.R., Farsani, R.E. ve Rafiezadeh, S., (2011). An experimental study on the behavior of PP/EPDM/JUTE composites in impact, tensile and bending loadings, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **30**, 1341-1347.

Kodal, M., (2016). Polypropylene/polyamide 6/POSS ternary nanocomposites: effects of POSS nanoparticles on the compatibility, *Polymer*, **105**, 43-50.

- Leite, P.R.S., Soares, B.G. ve Sirqueira, A.S., (2011). Dynamically vulcanized polypropylene/styrene-butadiene rubber blends: the effects of a peroxide/bismaleimide curing systems and composition, *Journal of Applied Polymer Science*, **120**, 981-990.
- Martuscelli, E., Silvestre, C. ve Abate, G., (1982). Morphology, crystallization and melting behavior of films of isotactic polypropylene blended with ethylene-propylene, *Polymer*, **23**, 229-237.
- Mohamad, N., Zainol, N.S., Rahim, F.F., Ab Maulod, H.E., Abd Rahim, T., Shamsuri, S.R., Asyadi, M., Abid, A.M., Yaakub, M.Y., Abdollah, M.F. ve Abd Manaf, M.E. (2013). Mechanical and morphological properties of polypropylene/epoxidized natural rubber blends at various mixing ratio, *Procedia Engineering*, The Malaysian International Tribology Conference, Kuala Lumpur.
- Naskar, K., (2004). Dynamically vulcanized PP/EPDM thermoplastic elastomers: exploring novel routes for crosslinking with peroxides, *Doktora tezi*, University of Twente, The Netherlands.
- Patermann, S. ve Altstadt, V., (1998). PP/EPDM blends by dynamic vulcanization: influence of increasing peroxide concentration on mechanical, morphological and rheological characteristics, *Proceedings of PPS-29*, The 29th Annual Meeting of Polymer Processing Society 516-519, Nuremberg.
- Prut, E.V., Erina, N.A., Karger-Kocsis, J. ve Medintseva, T.I., (2008). Effects of blend composition and dynamic vulcanization on the morphology and dynamic viscoelastic properties of PP/EPDM blends, *Journal of Applied Polymer Science*, **109**, 1212-1220.
- Sirin, H., Kodal, M., Karaagac, B. ve Ozkoc G., (2016). Effects of octamaleamic acid-POSS used as the adhesion enhancer on the properties of silicone rubber/silica nanocomposites, *Composites Part B: Engineering*, **98**, 370-381.
- Soares, B.G., Santos, D.M. ve Sirqueira, A.S., (2008). A novel thermoplastic elastomer based on dynamically vulcanized polypropylene/acrylic rubber blends, *eXPRESS Polymer Letters*, **2**, 602-613.
- Srinivasan, K.R. ve Gupta, A.K., (1994). Mechanical properties and morphology of PP/SEBS/PC blends, *Journal of Applied Polymer Science*, **53**, 1-17.
- Thitithammawong, A., Nakason, C., Sahakaro, K. ve Noordermeer, J.W.M., (2007). NR/PP thermoplastic vulcanizates: selection of optimal peroxide type and concentration in relation to mixing conditions, *Journal of Applied Polymer Science*, **106**, 2204-2209.
- Thitithammawong, A., Uthaipan, N. ve Rungvichaniwat, A., (2012). The effect of the ratios of sulfur to peroxide in mixed vulcanization systems on the properties of dynamic vulcanized natural rubber and polypropylene blends, *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, **34**, 653-662.
- Yilgor, E., Eynur, T., Kosak, C., Bilgin, S., Yilgor, I., Malay, O., Menciloglu, Y. ve Wilkes, G.L., (2011). Fumed silica filled poly(dimethylsiloxane-urea) segmented copolymers: preparation and properties, *Polymer*, **52**, 4189-98.
- Zhang, X., Huang, H. ve Zhang, Y., (2002). Dynamically vulcanized nitrile rubber/polypropylene thermoplastic elastomers, *Journal of Applied Polymer Science*, **85**, 2862-2866.

Investigation of mechanical, thermal and morphological properties of dynamically vulcanized PP/SR blends

Extended abstract

Polypropylene (PP) is one of the most versatile thermoplastic polymer due to its large-scale production and its easy processability. It is blended with different types of elastomers to improve its low temperature impact resistance. To obtain thermoplastic vulcanizates (TPVs), rubber component is vulcanized using appropriate curing agents upon mixing with a thermoplastic polymer during melt mixing processing. This process is called dynamic vulcanization. In the dynamic vulcanization process, the continuous thermoplastic phase provides the material with processability and recyclability, while vulcanized rubber particles in the polymer matrix impart elasticity to the material at room temperatures. Commercial TPVs are generally composed of ethylene propylene diene monomer (EPDM) and PP blends. In this study, from the first time in the literature, silicon rubber (SR) based PP TPVs was prepared alternative to PP/EPDM TPVs. Silicone a synthetic rubber has unique properties such as good chemical stability, oxidation resistance, thermal stability, low temperature toughness and low toxicity. Thanks to these outstanding properties, SR is used in different industrial areas such as automotive, medical, aerospace, construction and textile.

In this study, dicumyl peroxide (DCP) and triallyl isocyanurate (TAIC) were used as curing agent and coagent, respectively. The 90/10 (by weight) PP/SR TPVs were prepared by dynamic vulcanization using an Xplore model twin-screw microcompounder with a rotor speed of 100 rpm. During this process, SR elastomer was vulcanized in situ into rubber during melt mixing with the PP at 200 °C. The mixing time was kept constant at 3 min.

Melt viscosity of the PP/SR blends was determined from vertical force (VF) data recorded in every minute after feeding. The tensile properties were determined using an Instron Universal Testing machine following the procedure ISO 527. The crosshead speed of 25 mm/min was used. The Charpy impact strength was measured with a Zwick/Roell test instrument according to ISO 179-1. Morphological studies of fracture surfaces of impact samples were carried out using a scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM 6060). Differential scanning

calorimetry analysis (DSC) were run using a Mettler Toledo DSC-1 Star Model instrument at the temperature range of 25°C to 200°C with the heating rate of 10 °C/min under nitrogen flow.

VF measurements revealed that the incorporation of SR into PP resulted in a decrease in vertical force (VF), in other words melt viscosity of pure PP. Further reduction in VF values was observed by adding DCP as a curing agent to PP/SR blends, which resulted from the chain scission reactions occurring in PP in the presence of peroxide.

It was obtained from the mechanical tests that all the mechanical properties (E-modulus, yield strength, elongation at break and Charpy impact strength) of PP/SR blends decreased as the DCP concentration increased in the blends. On the other hand, addition of TAIC to the DCP cured PP/SR blends significantly increased the mechanical properties. This could be attributed to that TAIC used as a coagent made more efficient use of the radicals derived from peroxide due to its reactivity. Moreover, TAIC suppressed the non-network forming side reactions during curing or to generate additional crosslinks, which resulted in increasing the mechanical properties of the DCP cured PP/SR blends.

SEM pictures showed that SR dispersed homogeneously in PP matrix. The average diameter of spherical SR domains in the PP matrix was $1 \pm 0,1 \mu\text{m}$. In general, larger SR domains were observed in PP matrix in the presence of DCP. Conversely, a smooth surface topology was obtained after addition of TAIC to the DCP cured blends.

DSC was used to examine the thermal behavior of the PP matrix in the blends. The ΔH_m of for neat PP is 75.7 J/g, which means a 36.5% degree of crystallinity ($X_c\%$) according to the melting enthalpy of 207 J/g for the fully crystalline PP. Degree of crystallinity of the PP phase in the DCP cured PP/SR blends were obviously higher than that of the pure PP. This might be attributed to the fact that incorporation of DCP to the PP/SR blend caused more PP degradation; therefore chain length of PP decreased, resulted in less restriction by chain entanglements. On the other hand, lower degree of crystallinity of PP was obtained in the presence of coagent, which resulted from the fact that TAIC formed a network structure reduced the ability of PP spherulites to grow.

Keywords: Polypropylene; Silicon rubber; Dynamic vulcanization