

Polipropilen/montmorillonit kompozit köpüğünün fiziksel, termal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi

Investigation of physical, thermal, and morphological properties of polypropylene/montmorillonite composite foam

Elif ULUTAŞ*¹ , Münir TAŞDEMİR¹ , Ömer Faruk KORKMAZ¹ , Nureşan KUVVET¹ ,
Muhammed Cuma DURAN¹ 

¹Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34000, İstanbul

• Geliş tarihi / Received: 28.02.2024

• Kabul tarihi / Accepted: 28.10.2024

Öz

Bu çalışmada polipropilen/montmorillonit (PP/MMT) polimer/seramik kompozitinden farklı oranlarda kimyasal köpürtme ajanı kullanarak plastik ekstrüzyon yöntemiyle üretilen polimer esaslı köpüklerin özellikleri incelenmiştir. Köpük üretiminin ilk adımında kompoziti oluşturan bileşenler, ekstrüzyon makinesinde homojen bir karışım elde etmek için eriyik olarak karıştırılmıştır. İkinci aşamada PP/MMT karışımına ağırlıkça (ağ.) %3, 6, 9 oranlarında ITP 825 ticari isimli kimyasal köpürtücü ajan (KKA) eklenerek ekstrüde edildikten sonra köpük formunda kompozit granüller elde edilmiştir. Nemi uzaklaştırmak için kurutma işlemine tabi tutulan köpük granüller, plastik enjeksiyon makinesinde test numune standartlarına uygun olarak kalıplanmıştır. Polimer esaslı köpüklerin fiziksel özelliklerini incelemek için; aşınma, partikül boyut analizi, termal özelliklerini incelemek için; ısıl çarpılma sıcaklığı (HDT), vicat yumuşama sıcaklığı, erime akış indeksi (MFI) ve mikro yapısını incelemek için; taramalı elektron mikroskopisi (SEM) testleri yapılmıştır. Kil ilavesinin polimerin termal direncini artırdığı görülmüştür fakat gözenek artışı ile termal özellikler olumsuz etkilenmiştir. Ağ. %5 MMT ilavesiyle polimer/seramik kompozitlerin HDT ve Vicat değerleri sırasıyla %3,8 ve %1,4 oranında artış göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Ekstrüzyon köpürtme işlemi, Kimyasal köpürtücü ajanlar, Polimer/seramik kompozit, Polimer esaslı köpükler, Termal özellikler, Montmorillonit

Abstract

In this study, the properties of polymer based foams produced by plastic extrusion method using different amounts of chemical foaming agent from PP/MMT polymer/ceramic composite were examined. In the first step of foam production, the components forming the composite were melt-mixed in the extrusion machine to obtain a homogeneous mixture. In the second stage, 3, 6, 9% by weight (wt.) of chemical foaming agent (CCA) with the trade name ITP 825 was added to the PP/MMT mixture and after extrusion, composite granules in foam form were obtained. Foam granules, which were subjected to drying to remove moisture, were molded in a plastic injection machine in accordance with test sample standards. To examine the physical properties of polymer-based foams; wear, particle size analysis, to examine thermal properties; heat deflection temperature (HDT), Vicat softening temperature, melt flow index (MFI) and to examine its microstructure; Scanning electron microscopy (SEM) tests were performed. It was observed that the addition of clay increased the thermal resistance of the polymer, but the thermal properties were negatively affected by the increase in porosity. With the addition of 5% MMT by weight, HDT and Vicat values of polymer/ceramic composites increased by 3,8% and 1,4%, respectively.

Keywords: Extrusion foaming process, Chemical blowing agent, Polymer/ceramic composite, Polymer-based foam, Thermal properties, Montmorillonite

*Elif ULUTAŞ; elif.ulutas@marmara.edu.tr

1. Giriş

1. Introduction

Dünya çapında plastik işleme sektöründe rekabet edebilmek için yenilik ve gelişmelere uygun, maliyeti en aza indirilmiş plastiklerin üretilmesi gerekmektedir. Çok yönlü olan plastik malzemelerin gerekli herhangi bir uygulama için kalıplanmaları kolaydır. Ancak polimer alanında dikkate alınması gereken önemli bir husus vardır; tek bir polimer ileri uygulamalar için gereksinimleri bazen karşılayamaz. Bu gibi durumlarda ikincil bir malzeme ile birleştirilerek polimer kompozitler elde edilir ve polimerin özellikleri geliştirilmiş olur (Hsissou vd., 2021; Dias vd., 2023). Geniş uygulama alanına sahip polimer kompozitler otomotiv sektöründe araçlarda hacmin yaklaşık %50'sini oluşturmaktadır ve bu oran ağırlığın yalnızca %8-10'una denk gelmektedir (Nofar vd., 2012; Ulutaş, 2019). Otomobil ağırlığı doğrudan yakıt tüketimine etki ettiği için ağırlığın azaltılması egzoz gazı oluşumunda ve diğer maliyet kalemlerinde azalmayı beraberinde getirir (Ateş vd., 2022). Dünyada artan çevre bilinci sayesinde otomobil ağırlığını azaltmaya yönelik daha hafif malzemelerin kullanılması yaygınlaşmıştır. Sektörde geleneksel polimerler yerine, yaklaşık %75 daha az yoğunlukta polimer köpükler kullanılmaya başlanmıştır (Ashby & Lu, 2003; Wang vd., 2016).

Polimer köpükler gerek mekanik özellikleri gerek düşük üretim maliyetleri sebebiyle sektörün istediği talepleri karşılayan malzemeler arasında yer almaktadır (Bledzki vd., 2006; Jin vd., 2019; Zhao vd., 2019; Zhang vd., 2020). Polimer köpükler malzeme sektöründeki geleneksel malzemelere kıyasla daha düşük yoğunluk ve ısı iletkenliği, malzeme tasarrufu, üstün mukavemet/ağırlık oranı, fiyat uygunluğu, yüksek ısı ve ses yalıtımı, darbe dayanımı, tokluk, yorulma ömrü gibi özelliklere sahiptirler (Lee vd., 2005; Yetgin & Ünal, 2008, Başer, 2012; Yetgin, 2012; Kumar, 2014; Wang vd., 2016; Çakır, 2021). Köpük malzemeler otomotiv sektöründe yakıt tüketiminin azaltılması için araçların hafifletilmesi yönündeki çalışmalarda hedef haline gelmiştir ve bunun sonucunda polimerlere ve polimer köpüklere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Günümüzde otomobillerin ön arka tamponları, akü kutuları, hava yastıkları ve yan bariyer parçalarının üretiminde polimer köpükler sıklıkla kullanılmaktadır (Körner & Singer, 2000; Güven, 2011).

Yapılan çalışma kapsamında matris malzemesi olarak üstün özellikleri ve düşük maliyetiyle diğer polimer köpüklerin önüne geçen PP tercih edilmiştir. Termoplastik köpük olan PP hammadde açısından zengin, ekonomik olarak ucuz ve işlenmesi kolay bir malzemedir. Polietilen (PE) köpüklere göre yüksek mukavemet, polistiren (PS) köpüklere göre daha iyi darbe dayanımı, yüksek sıcaklık aralığı ve daha iyi kimyasal direnç sağlayan PP köpükler, otomotiv sektöründe en çok kullanılan köpüklerdir (Ema vd., 2006; Chen vd., 2018; Antunes vd., 2021). Chung ve arkadaşları enjeksiyon kalıplama ile ürettikleri PP ve PS köpüklerin köpürme davranışlarını incelemiştir. Ekzotermik bir şişirme ajanı kullandıkları çalışmada düşük, orta, yüksek enjeksiyon hızı (80, 100, 120 cm³/s) ve ergime sıcaklığında (200, 210, 220 °C) uygulama gerçekleştirilmiştir. PP'nin düşük enjeksiyon hızında ve yüksek ergime sıcaklığında en yüksek genleşme oranı sergilerken PS'nin yüksek enjeksiyon hızında ve orta ergime sıcaklığında en yüksek genleşme oranı sergilediğini rapor etmişlerdir (Chung vd., 2021). Akkoyun ve arkadaşları, KKA olarak ITP 825 (ağ. %1,5) kullandıkları çalışmada PP köpük üretimini enjeksiyon kalıplama ile gerçekleştirmişlerdir. Enjeksiyon hızının mekanik özelliklere etkisinin incelendiği bu çalışmada; enjeksiyon hızı arttıkça (110, 125, 140 mm/sn), dış katman kalınlığında ve elastiklik modülünde artış olduğu ve çekme mukavemetinde kayda değer bir değişim görülmediği rapor edilmiştir. Aynı zamanda enjeksiyon hızındaki artış hücre büyümesine de sebep olmuştur (Akkoyun vd., 2020). PP köpüklerin özelliklerinin incelendiği bir başka çalışmada Kumar ve arkadaşları; 7 MPa basınçta CO₂ sıcaklığı ayarlanabilir bir otoklavda PP'yi köpürtülmüştür. Köpürtme sıcaklığının (180 °C, 190 °C, 200 °C, 210 °C) etkisinin incelendiği bu çalışmada sıcaklık artışıyla hücre boyutunun büyüdüğünü fakat hücre yoğunluğunun azaldığını rapor edilmiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte hücre büyümesinden kaynaklı matris zincirlerinin yönü kısıtlandığı için kristallikte azalma meydana gelmiştir (Kumar vd., 2019).

Köpük oluşturma işleminde hücre çekirdeklenme maddesi olarak görev yaptığından malzemedeki köpük hücre yoğunluğunu artırmak için nano katkı maddeleri de kullanılır. Katkı maddesi olarak kullanılan nanokiller, polimerlerin mekanik ve termal özelliklerini geliştirmektedir (Guo vd., 2018; Akkoyun vd., 2020; Antunes vd., 2021). Nano kil parçacıkları geleneksel mikron boyuttaki parçacıklara (talk vb.) kıyasla polimere daha üstün özellikler kazandırır (Nadeau, 2006; Guo, 2008; Miller vd., 2011; Nourmohammadi vd., 2022). Yetgin ve arkadaşları nano kil dolgu maddesi (ağ. %2,5 ve %5) ilaveli PP köpüklerin köpürme davranışını ve mekanik özelliklerini incelemiştir. Ağ. %1 oranında endotermik KKA kullandıkları çalışmada polimer esaslı köpükler enjeksiyon kalıplama ile üretilmiştir. Nano kil oranının artmasıyla hücre sayısının ve yoğunluğunun arttığı bunun aksine hücre çapının azaldığı görülmüştür. Polimer/seramik kompozitlerin köpürtülmesi darbe

mukavemetini artırırken elastiklik modülü ve çekme mukavemetinin azalmasına yol açmıştır (Yetgin vd., 2024).

Bu çalışmada köpük yapısını olumlu etkileyeceği düşüncesiyle katkı maddesi olarak MMT tercih edilmiştir. Literatürdeki yapılan çalışmalardan farklı olarak ağırlık %3, 6 ve 9 oranlarında KKA kullanılmıştır ve köpürtme yöntemi olarak enjeksiyon kalıplamanın aksine ekstrüzyon köpürtme yöntemi tercih edilmiştir (Badem, 2019; Koçyiğit, 2022). Polimer esaslı köpük üretiminin ilk adımında PP/MMT karışımı ekstrüzyon makinesinde eriyik halde karıştırılmıştır. Elde edilen kompozite KKA ilave edilerek köpük formunda kompozit granüller elde edilmiştir. Granüller etüvde kurutulmasının ardından plastik enjeksiyon kalıplama ile standartlara uygun olarak numuneler üretilmiştir. Polimer esaslı köpüklerin fiziksel ve termal özellikleri aşınma, MFI, parçacık boyut analizi, HDT, Vicat yumuşama sıcaklığı testleri ve mikro yapısı SEM ile incelenmiştir.

2. Materyal ve metod

2.1. Material and method

Yapılan çalışmada matris malzemesi olarak LyondellBasell (Hollanda) tarafından tedarik edilen, erime indeksi 14 g/10 dk (ISO 1133-1) ve yoğunluğu 0,89 g/cm³ (ISO 1183) olan MOPLen EP3307 PP ticari isimli polipropilen kullanılmıştır. Takviye malzemesi olarak Nanocor Company tarafından tedarik edilen Nanomer 1.44P ticari isimli MMT kullanılmıştır. Nanokil 14-18 mikron partikül boyutuna ve 1,7 g/cm³ özgül yoğunluğa sahiptir. Termoplastik reçinelerin köpürtülmesi için kimyasal, endotermik köpürtme ve çekirdeklenme ajanı olarak kullanılan Hydrocerol™ ITP 825 Clariant tarafından temin edilmiştir ve aktivasyon başlangıç sıcaklığı 200 °C'dir. PP/MMT/KKA polimer/seramik kompozit ve köpüklerine ait bileşimlerin oranları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Polimer/seramik kompozit ve köpüklerin karışım oranları (ağırlık %)

Table 1. Mixing ratios of polymer/ceramic composites and foams (% by weight)

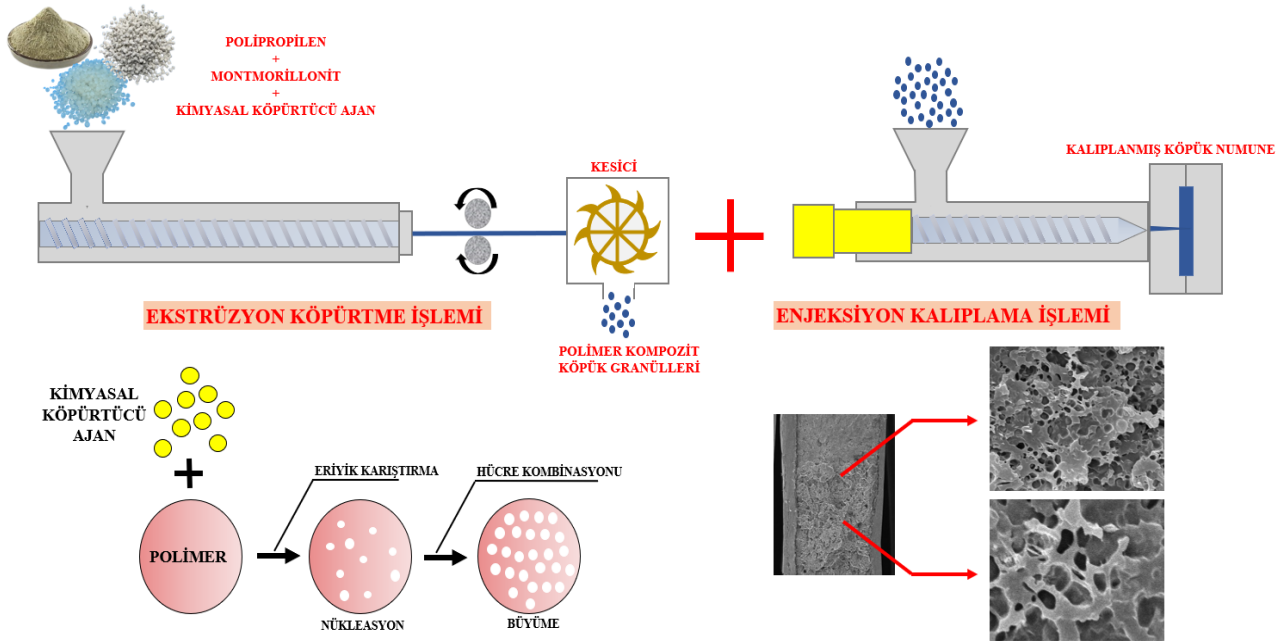
Gruplar	PP	MMT	ITP 825-KKA
PP	100	-	-
PP/MMT	95	5	-
3PP/MMT	95	5	3
6PP/MMT	95	5	6
9PP/MMT	95	5	9

Eriyik karıştırma işleminden önce bünyesindeki nemi uzaklaştırmak amacıyla PP granülleri 24 saat boyunca 105 °C'de bir kurutma fırınında kurutulmuştur. Polimer esaslı köpük üretiminin ilk aşamasında, bileşenlerin 20 dk boyunca mekanik bir karıştırıcıda karıştırılmasının ardından bir çift vidalı ekstrüzyon makinesinde eriyik olarak karıştırılmıştır. Köpük üretiminin ikinci aşamasında ağırlık %3, 6 ve 9 oranında KKA kompozit içerisinde ilave edilerek ekstrüde edilmiştir. Köpürtücü ajanın sıcaklık ile aktif hale gelmesi sonucunda gözenekli bir yapıya sahip kompozit granülleri elde edilmiştir. Soğutma esnasında suya maruz kalan polimerler nemin giderilmesi için 24 saat etüvde kurutulmuştur. Köpüklerin kalitesini etkileyeceğinden dolayı plastik enjeksiyon makinesinde uygun hız, sıcaklık ve basınç gibi proses parametreleri belirlenerek test numuneleri kalıplanmıştır. Ekstrüzyon makinesi ve enjeksiyon kalıplama üretim proses parametreleri Tablo 2'de sunulmuştur ve Şekil 1 polimer/seramik kompozitlerinin köpükendirme ve üretim adımlarını göstermektedir.

MMT partiküllerinin ortalama parçacık boyutu ve polidispersite indeksini (PDI) belirlemek için yapılan partikül boyut analizi, 633 nm dalga boyunda maksimum 10 mW gücünde He-Ne lazer ışık kaynağı kullanılarak Zetasizer marka bir cihaz (Malvern Instruments-nano-serisi) ile belirlenmiştir. Tüm ölçümler 25 °C'de üç tekrar halinde yapılmıştır. Bu çalışmada Z-ortalama parçacık ortalama boyutu olarak kabul edilmiştir. Polimerlerin akış davranışı belirlemek için yapılan MFI testi ISO 1133 standardına uygun olarak Zwick 4100 marka/model cihazda gerçekleştirilmiştir. Sabit yük (2,16 kg) ve sıcaklık (280 °C) altında 10 dk boyunca akan malzemenin tartılmasıyla da MFI değeri (g/10 dk) hesaplanmıştır. Polimer/seramik kompozit ve köpüklerin termal özelliklerini belirlemek için HDT (ISO 75/A) ve Vicat (ISO 306) testleri Devotrans marka bir test kabininde yapılmıştır. Numunelerin HDT testleri 50 N yük altında 120 °C/saat sabit ısıtma hızına sahip bir silikon yağ banyosu içinde gerçekleştirilmiştir. Vicat test sonuçları; 1 kg yük altındaki malzemenin 1 mm batma derinliğindeki sıcaklığı ölçülerek belirlenmiştir.

Tablo 2. Ekstrüzyon makinesi ve enjeksiyon kalıplama üretim prosesi parametreleri
Table 2. Extrusion machine and injection molding production process parameters

	Parametreler	PP	PP/MMT	3PP/MMT	6PP/MMT	9PP/MMT
Ekstrüzyon	Sıcaklık, °C	180-200			190-210	
	Vida Hızı, rpm			50-70		
	Basınç, bar			80-100		
Enjeksiyon Kalıplama	Sıcaklık, °C	180-220			190-230	
	Enjeksiyon Basıncı, MPa	30			55-70	
	Soğuma Zamanı, sn	12			20	
	Enjeksiyon Hızı, cm ³ /s	50			75	
	Dozaj Hacmi, cm ³			120		
	Sıkıştırma Kuvveti, kN			1200		



Şekil 1. Polimer/seramik kompozitlerinin köpüklendirme ve üretim adımları
Figure 1. Foaming and production stages of polymer/ceramic composites

Polimer/seramik kompozit ve köpüklerin mikro yapı incelemesi için ilk olarak numunelerin kırık yüzeyleri Polaron SC7640 marka yüksek çözünürlüklü püskürtmeli kaplayıcı (İngiltere) ile elektrik yüklenmesini önlemek için altın-paladyum karışımı ile 20 Å kalınlığında kaplanmıştır. Görüntüleme işlemi için JEOL-JSM 5910 LV marka bir SEM kullanılmıştır ve 5-20 kV voltaj altında gerçekleştirilmiştir. Polimer esaslı köpüklerin gözenek yapısı incelemek için Image J programı kullanılmıştır. Kalıplanmış polipropilen köpüklerin genleşme oranı değerleri aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$ER = \rho_{\text{polimer}} / \rho_{\text{köpük}}$$

ER: genleşme oranı

$\rho_{\text{köpük}}$: polimer köpüğün yoğunluğu

ρ_{polimer} : katı polimerin yoğunluğu

Numunelerin aşınma dirençlerini belirlemek amacıyla aşınma testi yapılmıştır. Testler DIN 53516 standardına uygun Devotrans marka aşınma cihazında oda sıcaklığında, 10 N sabit yük altında ve 40 m aşındırma mesafesinde gerçekleştirilmiştir. Silindirin dönme hızı 40 dev/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Her grup için 2 numune test edilerek ortalaması alınmıştır ve oluşan kütle kaybı 0,001 g duyarlıdaki terazi ile belirlenmiştir. Aşınma oranı aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$W_r = (\Delta m) / \rho \cdot F_N \cdot L \text{ (cm}^3 \text{ /Nm)}$$

$\Delta m = m_{\text{önce}} - m_{\text{sonra}}$: aşındırma öncesi ve sonrası ağırlık kaybı-g

ρ : yoğunluk-g/cm³

F_N : uygulanan yük- sabit 10 N

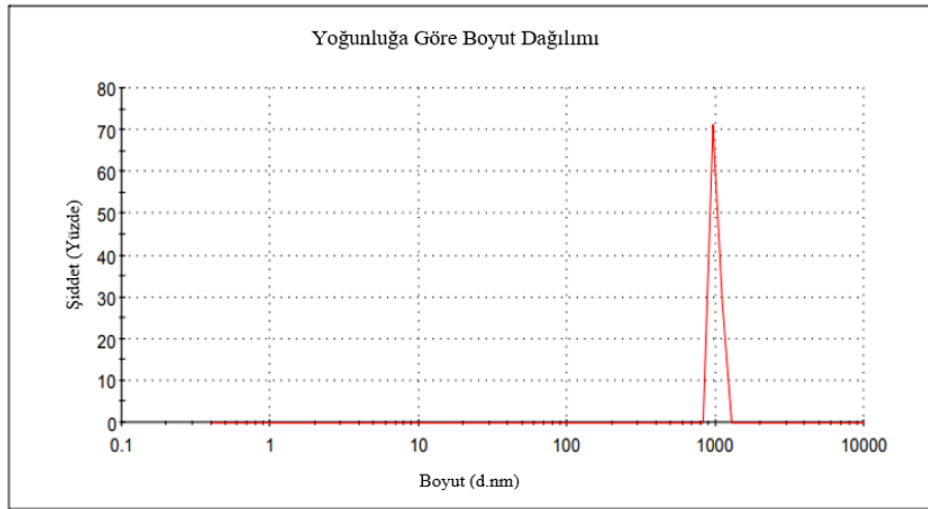
L: aşındırma mesafesi-m

3. Bulgular

3. Results

Şekil 2'de gösterildiği gibi analiz, yoğunluğa göre boyut dağılımının, zirve 1 için 998,8 nm olarak kaydedilen bir zirveye sahip olduğunu göstermektedir. Z ortalaması 7076 nm olarak kaydedilmiştir. PDI, parçacık boyutu dağılımının genişliğinin bir göstergesidir ve 0 (tek dağılımlı) ile 1 (çok geniş dağılım) arasında değişir. MMT'ler 0,68'lik bir PDI'ye sahiptir ve bu sonuç MMT parçacık boyutunda ortalamasının üzerinde bir değişimin varlığını ortaya koymaktadır.

	Boyut (d.nm)	% Şiddet	Std. Sapma (d.nm)
Z-Ortalama (d.nm): 7076 PDI: 0,683	Pik 1: 998,8	100,0	68,36
	Pik 2: 0,000	0,0	0,000
	Pik 3: 0,000	0,0	0,000

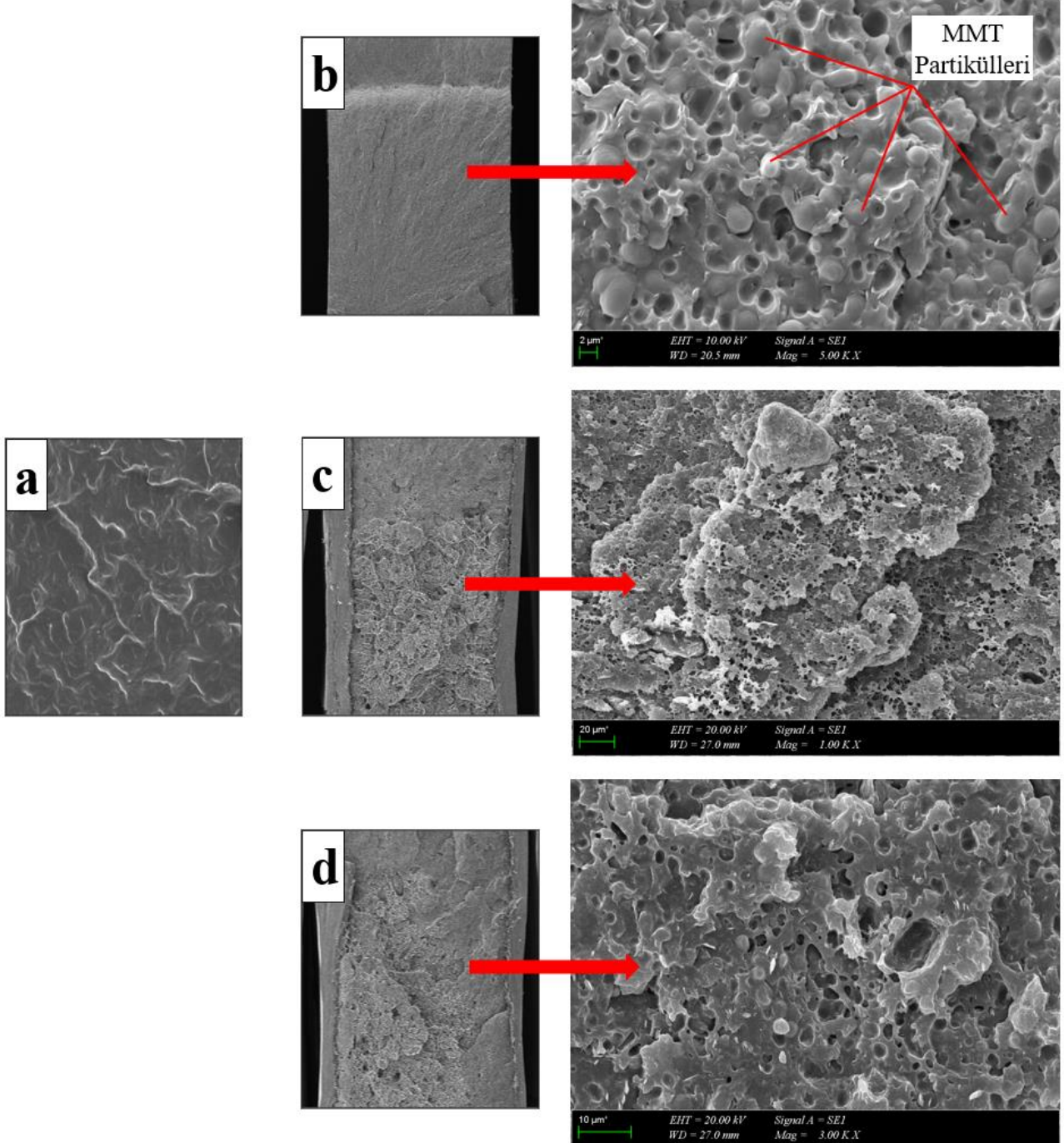


Şekil 2. MMT partiküllerine ait boyut analizi sonuçları

Figure 2. MMT particle size analysis results

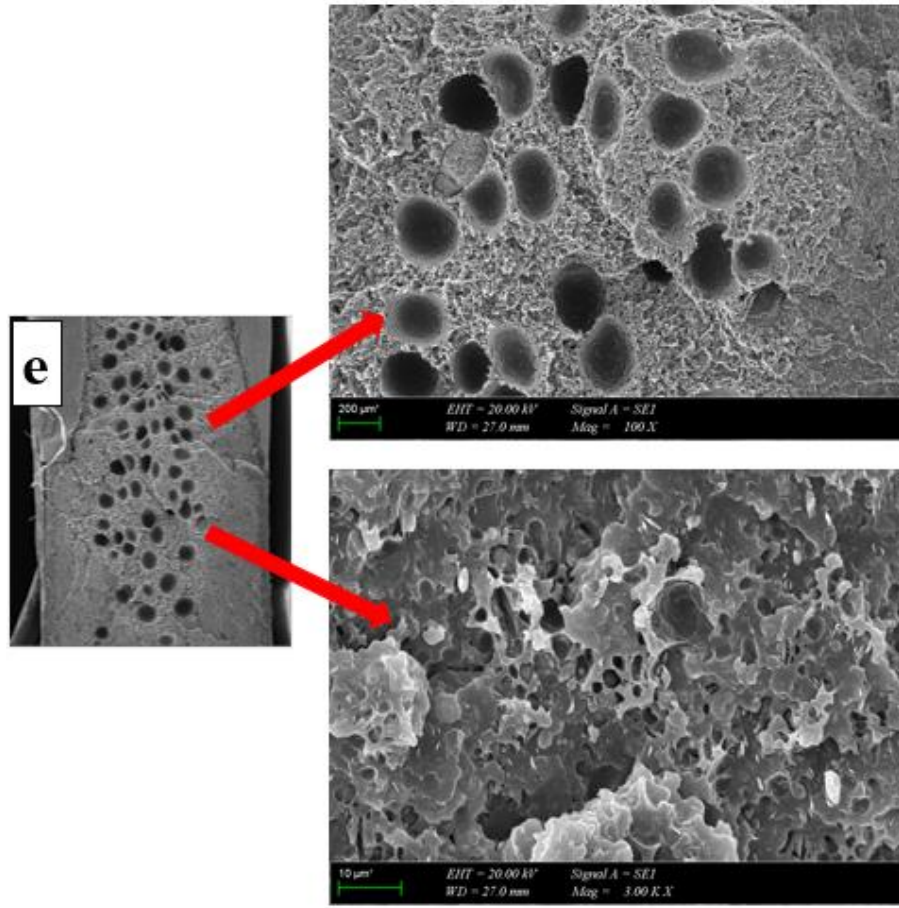
Numunelerin kırık yüzeyleri üzerinden SEM fotoğrafları çekilmiş, PP matris içerisinde MMT partiküllerinin dağılımı, aralarındaki etkileşimleri ve oluşan gözeneklerin özelliklerini gözlemlemek amacıyla incelenmiştir. Şekil 3'te, MMT içerikli kompozitlerinin ve farklı konsantrasyonlarda karıştırılmış köpürtücü ajan ilaveli köpük yapıları kompozitlerin kırık SEM görüntüleri verilmiştir. Saf PP'nin kırık yüzeyine ait Şekil 3a'da görülen çizgisel yapıların, PP'nin kristalin haldeki bölgelerine ait olduğu bilinmektedir. Polimer/seramik kompozitlerin SEM görüntülerini içeren Şekil 3b'de, MMT takviyeleri ve MMT partiküllerinin yüzeyden ayrılması sonucu yüzey üzerinde oluşturdukları krater boşlukları görülmektedir. Polimer esaslı köpüklere ait görüntüler incelendiğinde KKA oranının artmasıyla oluşan hücrelerin boyutlarında büyüme görülmüştür (Şekil 3c-e). Ağ. %3, 6 ve 9 KKA içeren polimer esaslı köpük numunelerinin ortalama hücre boyutları sırasıyla 2,051, 2,263 ve 3,023 μm 'dir. Şekil 3e'de görüldüğü gibi; ağ. %9 KKA ilavesiyle hücreler birleşir ve boyutları artış gösterir. Sonuç olarak, 9PP/MMT numunelerinde çift modluluk gözlenir, başka bir deyişle iki ayrı boyut aralığında gözenekler oluşmuştur. Genel gözenek boyutu dağılımı diğer PP/MMT nanokompozit köpüklere

göre çok daha geniştir. Ortalama 3,023 ve 230 μm (çıplak gözle görülebilen) iki farklı hücre büyüklüğüne sahip köpükler incelenmektedir (Şekil 4a). Şekil 4b polimer esaslı köpüklerin genleşme oranını göstermektedir. KKA oranının artmasıyla genleşme oranının arttığı görülmektedir. Ağırlıkça %3 KKA içeren kompozit köpüğün yoğunluğu, diğer köpüklerden biraz daha yüksektir ve dolayısıyla ulaşılan genleşme biraz daha düşüktür. Yüksek bir KKA miktarı matriste oluşan gaz miktarını artırır, bu da gereğinden fazla gaz oluşmasına neden olur. Aşırı kabarcık oluşumu hücreleri birleşme noktasına getirir. Büyük hücreler ve köpükteki eşit olmayan dağılım nedeniyle stres yığınları oluşur (Thompson vd., 2006; Jiang vd., 2012; Suethao vd., 2021). Böylece hücre morfolojisi fiziksel ve termal özellikler üzerinde dikkate değer bir etki gösterir.

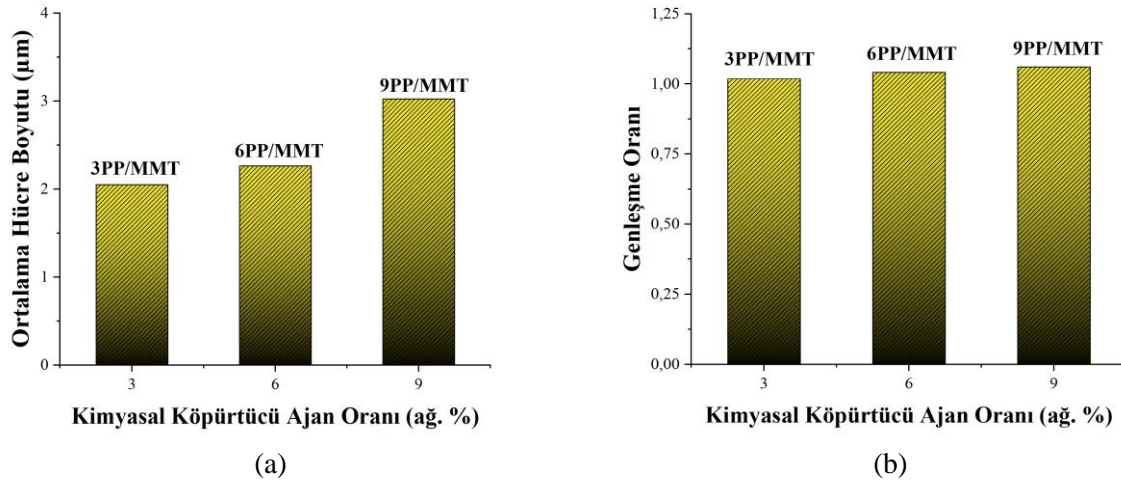


Şekil 3. PP/MMT polimer/seramik kompozit ve köpüklerinin SEM görüntüleri a) PP b) PP/MMT c) 3PP/MMT d) 6PP/MMT e) 9PP/MMT

Figure 3. SEM images of PP/MMT polymer/ceramic composites and foams a) PP b) PP/MMT c) 3PP/MMT d) 6PP/MMT e) 9PP/MMT



Şekil 3. (devamı)
Figure 3. (continue)

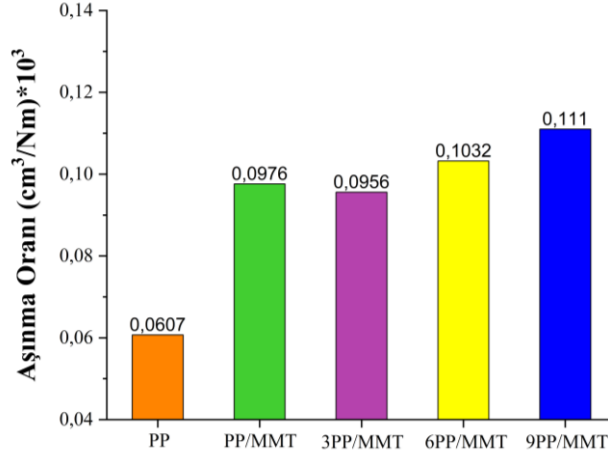


Şekil 4. Polimer esaslı köpüklerin ortalama hücre boyutları (a) ve genişleme oranları (b)

Figure 4. Average cell sizes (a) and expansion ratios (b) of polymer-based foams

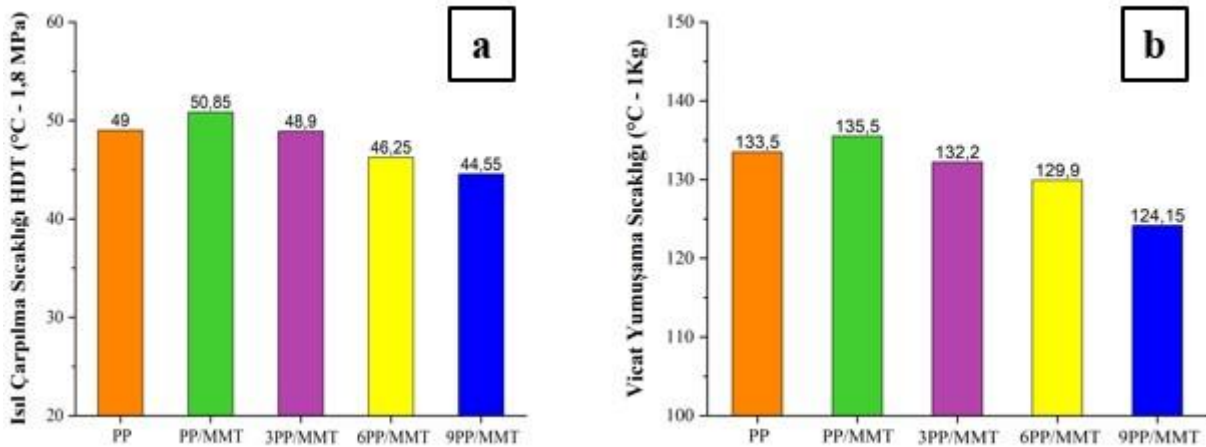
PP/MMT polimer/seramik kompozit ve köpüklerin aşınma testine ait sonuçlar Şekil 5'te verilmiştir. PP numuneleri diğer gruplara kıyasla en düşük aşınma oranına sahiptir. PP içerisine %5 oranında MMT ilave edilmesiyle aşınma oranı yaklaşık %38 oranında artarak $0,0976 \text{ cm}^3/\text{Nm} \cdot 10^3$ seviyesine yükselmiştir. PP/MMT polimer/seramik kompozitine %3 oranında KKA eklenmesiyle aşınma oranında azalma görülmüştür. KKA oranının %6 ve 9 oranında eklenmesiyle aşınma oranı düzenli artış göstermiş ve en yüksek aşınma oranı 9PP/MMT numunelerinde $0,111 \text{ cm}^3/\text{Nm} \cdot 10^3$ olarak hesaplanmıştır. Saf PP'ye kıyasla maksimum oranda ajan ilavesiyle aşınma oranı yaklaşık %82,86 oranında artmıştır. Belirli bir orana kadar (ağ. %2) polimer matrisi

içerisine eklenen dağılmış haldeki MMT partikülleri, matris içerisinde bir bariyer görevi görmektedir ve matris arayüzeyinin güçlenmesinde, aşınmanın azalmasında, matrisin büyük ölçüde parçalanmasının önlenmesinde rol oynamaktadır (Sivertsen, 2007). Bahsedilen oran literatürdeki çalışmaların incelenmesi ile beraber %2 olduğu görülmüştür. Kanny ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma sonucunda PP içerisine %2 oranında MMT ilave edilmesiyle aşınma oranında azalma görülürken MMT ilavesi %5'e çıkarıldığında aşınma oranında artış tespit edilmiştir (Kanny vd., 2008). Bu durum; polimer/seramik kompozitler hazırlanırken, PP ile MMT arayüzeyinde aktif olarak rol oynayan uyumlaştırıcı malzemenin bulunmamasından kaynaklanmaktadır. Matris ile takviye arasındaki zayıf bağlanma sonucunda, MMT partikülleri polimer yüzeyine tutunamaz ve kolayca ayrılarak aşınma oranının artmasına sebep olur.



Şekil 5. PP/MMT polimer/seramik kompozit ve köpüklerinin aşınma oranları
Figure 5. Wear rates of PP/MMT polymer/ceramic composites and foams

PP/MMT polimer/seramik kompozit ve köpüklerinin termal davranışlarını incelemek amacıyla yapılan HDT ve Vicat testlerine ait sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 6a incelendiğinde; PP, PP/MMT, 3PP/MMT, 6PP/MMT ve 9PP/MMT gruplarına ait HDT değerlerinin sırasıyla 49, 50,85, 48,9, 46,25 ve 44,55 °C olduğu görülmektedir. Saf PP'ye kıyaslandığında %5 MMT ilavesiyle HDT değerinde yaklaşık %3,8 oranında bir artış görülmüştür. Buna karşılık kullanılan KKA miktarının artmasıyla HDT değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Şekil 6b'de verilen Vicat test sonuçları HDT test sonuçları ile oldukça benzerdir. PP, PP/MMT, 3PP/MMT, 6PP/MMT ve 9PP/MMT gruplarına ait Vicat değerleri sırasıyla 133,5, 135,5, 132,2, 129,9 ve 124,15 °C olarak hesaplanmıştır.

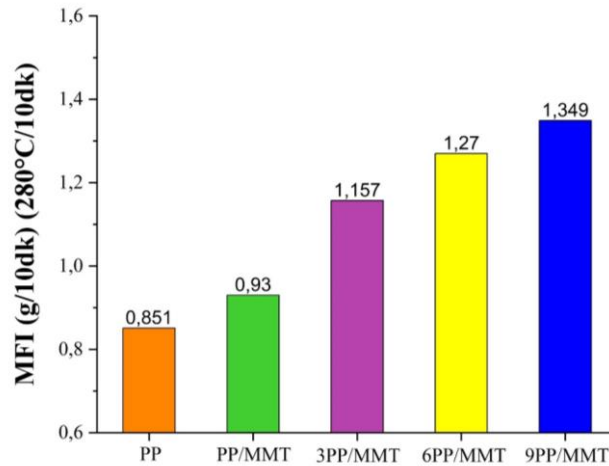


Şekil 6. PP/MMT polimer/seramik kompozit ve köpüklerinin termal özellikleri a) Isıl çarpılma sıcaklığı testi
b) Vicat yumuşama sıcaklığı testi

Figure 6. Thermal properties of PP/MMT polymer/ceramic composites and foams a) Heat deflection temperature test b) Vicat softening temperature test

Saf PP ile kıyaslandığında %5 MMT ilavesiyle Vicat değerinde yaklaşık %1,4 oranında bir artış görülmüştür. Bununla birlikte KKA miktarının artmasıyla HDT değerlerinde olduğu gibi Vicat değerlerinde de düşüş gözlemlenmiştir. Majeed ve arkadaşları, çalışmalarında PP'ye ağırlıkça %4 oranında MMT ilavesiyle termal stabilitenin arttığını gözlemlemiştir. Bu artışı, MMT'nin polimer zincirlerinde sınırlı harekete sebep olmasıyla ilişkilendirmişlerdir (Majeed vd., 2019). Fu ve Qutubuddin tarafından yapılan çalışmada nano boyutlardaki katkı malzemelerinin kompozitlerin termal stabilitesini arttırmakta etkili olduğu öne sürülmüştür (Fu & Qutubuddin, 2001). Ayrıca Kumar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada PP köpüklerde hücre boyutunun büyümesiyle termal özelliklerin olumsuz etkilendiğini gözlemlemiştir fakat hücre boyutu ve ajan miktarının termal stabiliteye etkisinin daha fazla araştırılmasını önermiştir (Kumar vd., 2019). Benzer şekilde; yapılan bu çalışmada hücre boyutu ajan miktarı artışına bağlı olarak büyümektedir ve bunun sonucunda termal özellikler olumsuz etkilenmektedir (bkz. Şekil 3).

PP/MMT polimer/seramik kompozit ve köpüklerinin akış davranışını incelemek amacıyla yapılan MFI testlerine ait sonuçlar Şekil 7'de verilmiştir. PP, PP/MMT, 3PP/MMT, 6PP/MMT ve 9PP/MMT gruplarına ait MFI değerlerinin sırasıyla 0,85, 0,93, 1,15, 1,25, ve 1,34 g/10 dk olduğu görülmektedir. Grafik incelendiğinde, %5 oranında MMT eklenmesiyle ve artan KKA miktarına bağlı olarak MFI değerlerinin arttığı görülmüştür. Saf PP'ye kıyasla en yüksek MFI değeri 9PP/MMT numuneleri için, yaklaşık %58 oranında artmıştır. Yüksek MFI değerlerine sahip malzemeler daha akışkan bir özelliğe sahip olduğundan üretim esnasında kalıbı daha kolay doldurur. Sonuç olarak, PP/MMT kompozit köpüklerde artan KKA miktarıyla MFI değerleri arasında doğru orantı gözlenmiştir.



Şekil 7. PP/MMT polimer/seramik kompozit ve köpüklerinin MFI değerleri
Figure 7. MFI values of PP/MMT polymer/ceramic composites and foams

4. Tartışma ve sonuçlar

4. Discussion and conclusions

Polipropilen kolaylıkla ekstrüzyonda işlenebilen ve polimer kompozit oluşturmak için diğer malzemelerle birleştirilebilen bir termoplastiktir. Çalışma kapsamında PP ve kil bileşenleriyle polimer/seramik kompozitler ve köpükler üretilmiştir. Sonuçlar, öncelikle ağırlıkça %5 oranında nanokil eklenmesinin polimerin termal özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiğini ancak ajan ilavesinin bu özelliği düşürdüğünü göstermiştir. Benzer şekilde, artan ajan miktarıyla MFI değerlerinin arttığı ve dolayısıyla akışkanlığın yükseldiği saptanmıştır. Artan köpürtücü ajan miktarı MFI değerini yükseltmektedir. Artan KKA miktarıyla MFI değerleri arasında doğru orantı gözlenmiştir. SEM incelemeleri, artan KKA miktarı ile gözenek boyutunun arttığını ortaya koymuştur. Ancak, bu durum büyük ve düzensiz gözenek oluşumuna yol açtığı için fiziksel özellikleri olumsuz etkilemiştir.

Polimer içerisine, polimerden daha sert bir malzeme olan MMT'nin eklenmesi sonucu aşınma oranında azalma görülmesi beklenmektedir. Fakat aşınma testi sonuçları incelendiğinde; matris ve takviye arasındaki arayüzey bağlantısının zayıf olması sebebiyle MMT varlığının ve artan KKA miktarının sürtünmeyi ve buna bağlı olarak aşınma oranını artırdığı görülmüştür. Ayrıca, köpük forma sahip malzemelerin içerisinde oluşan boşluklar sebebiyle yoğunluğu azalmakta, bununla birlikte aşınma oranı artmaktadır.

Yapılan çalışmada, PP polimerlerinin özelliklerini geliştirmek amacıyla düşük miktarlarda MMT nano dolgu maddesi kullanılmıştır. Takviye elemanı olarak doğal bir katkının tercih edilmesi petrol türevi malzeme grubunda yer alan polimer kullanımını azaltmaktadır. Aynı zamanda köpürtücü ajan ilavesiyle PP/MMT kompozitler gözenekli bir yapıya sahip olmuştur ve bu durum malzeme miktarında azalmayı beraberinde getirmiştir. Bunun yanı sıra üretilen köpük malzemeler düşük maliyet, çok yönlülük ve geri dönüşüm potansiyeli bakımından cazip bir kombinasyon sergilemiştir. Yapılan incelemeler sonucunda belirli oranda KKA takviyesi ile PP esaslı hafifletilmiş mikro köpük kompozitlerin başarılı bir şekilde hazırlanabildiği kanıtlanmıştır.

Teşekkür

Acknowledgement

Bu çalışma, 'TÜBİTAK–2209-A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Desteği Programı' kapsamında 1919B012301643 proje numarasıyla finansal olarak desteklenmiştir.

Yazar katkısı

Author contribution

Yapılan çalışmaya ait uygulamaların gerçekleştirilmesi, literatür taraması, makale yazımı ve grafiklerin hazırlanmasında tüm yazarlar eşit katkı göstermiştir.

Etik beyanı

Declaration of ethical code

Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışması beyanı

Conflicts of interest

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Kaynaklar

References

- Akkoyun, M., Badem, İ., Öztoksoy, M. E., & Aslan, Y. (2020). Polypropylene/chemical blowing agent foams: effect of the injection speed and core back distance on microstructure and mechanical properties. *International Journal of Engineering Research and Development*, 12(2), 638-647.
- Antunes, M., Abbasi, H., & Velasco, J. I. (2021) The effect of microcellular structure on the dynamic mechanical thermal properties of high-performance nanocomposite foams made of graphene nanoplatelets-filled polysulfone. *Polymers*, 13(3), 437.
- Ashby, M. F., & Lu, T. J. (2003). Metal foams: a survey. *Science and Technology of China, Series B*, 46(6), 521-532.
- Ateş, M., Karadağ, S., Akdoğan Eker, A., & Eker, B. (2022). Polyurethane foam materials and their industrial applications. *Polymer International*, 71(10), 1157-1163.
- Badem, İ. (2019). *Polipropilen köpüklerde proses parametrelerinin mekanik, mikroyapı ve yüzey kalite özelliklerine etkisinin araştırılması* [Yüksek Lisans Tezi, Bursa Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Başer, T. A. (2012). Alüminyum alaşımları ve otomotiv endüstrisinde kullanımı. *Mühendis ve Makine*, 53(635), 51-58.
- Bledzki, A. K., & Faruk, Ö. (2006). Injection moulded microcellular wood fibre–polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(9), 1358-1367.
- Chen, S, Zhu, W., & Cheng, Y. (2018). Multi-objective optimization of acoustic performances of polyurethane foam composites. *Polymers*, 10(7), 788.

- Chung, C., Hwang, S., Chen, S., & Lai, M. (2021). Effects of injection molding process parameters on the chemical foaming behavior of polypropylene and polystyrene. *Polymers*, 13(14). <https://doi.org/10.3390/polym13142331>
- Çakır, S. (2021). *Otomotiv sektöründe kullanılan polipropilen esaslı iç trim parçalarının kimyasal köpük yapıcı katkı kullanılarak enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilmesi ve özelliklerinin belirlenmesi* [Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Dias, E., Chalse, H., Mutka, S., Mundhe, Y., Ambhore, N., Kulkarni, A., & Mache, A. (2023). Review on synthetic/natural fibers polymer composite filled with nanoclay and their mechanical performance. *Materials Today: Proceedings*, 77(3), 916-925.
- Ema, Y., Ikeya, M., & Okamoto, M. (2006). Foam processing and cellular structure of polylactide-based nanocomposites. *Polymer*, 47(15), 5350-5359.
- Fu, X. A., & Qutubuddin, S. (2001). Polymer–clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene. *Polymer*, 42(10), 4501-4507.
- Guo, Z. (2008). *Experimental analysis of polymer nanocomposite foaming using carbon dioxide* [Yüksek Lisans Tezi, Ohio State Üniversitesi]
- Guo, F., Aryana, S., Han, Y., & Jiao, Y. (2018). A review of the synthesis and applications of polymer–nanoclay composites. *Applied Science*, 8(9). <https://doi.org/10.3390/app8091696>
- Güven, Ş. (2011). Toz metalurjisi ve metalik köpükler. *Teknik Bilimler Dergisi*, 1(2), 22-28.
- Hsissou, R., Seghiri, R., Benzekri, Z., Hilali, M., Rafik, M., & Elharfi, A. (2021). Polymer composite materials: A comprehensive review. *Composite Structures*, 262. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>
- Jiang, M., He, L., Gong, W., Dong, L., Xie, H., & Xiong, C. (2012). Enhancement of polymer foam quality by modifying structural and decomposition characteristics of chemical blowing agent. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51(3), 263-267.
- Jin, F. L., Zhao, M., Park, M., & Park, S. J. (2019). Recent trends of foaming in polymer processing: a review. *Polymers*, 11(6). <https://doi.org/10.3390/polym11060953>
- Kanny, K., Jawahar, P., & Moodley, V. (2008) Mechanical and tribological behavior of clay–polypropylene nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 43(22), 7230-7238.
- Koçyiğit, N. (2022). A review of micro and nanoporous polymeric foams: properties, preparation techniques, foaming agents and usage areas. *Revista de Investigación de la Universidad del Quindío*, 34(S5), 217-230.
- Körner, C., & Singer, R. F. (2000). Processing of metal foams—challenges and opportunities. *Advanced Engineering Materials*, 2(4), 159-165.
- Kumar, V. S. (2014). Thermal properties of polypropylene/MMT nanocomposites. *International Journal of Science and Technology*, 7(is7), 136-139.
- Kumar, A., Patham, B., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2019). Effect of temperature on thermal, mechanical and morphological properties of polypropylene foams prepared by single step and two step batch foaming process. *Journal of Polymer Research*, 26. <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1699-3>
- Lee, L. J., Zheng, C., Cao, X., Han, X., Shen, J., & Xu, G. (2005). Polymer nanocomposite foams. *Composites Science and Technology*, 65(15-16), 2344-2363.
- Majeed, K., Ahmed, A., Bakar, M. S. A., Mahlia, T. M. I., Saba, N., Hassan, A., Jawaaid, M., Hussain, M., Iqbal, J., & Ali, Z. (2019). Mechanical and thermal properties of montmorillonite-reinforced polypropylene/rice husk hybrid nanocomposites. *Polymers*, 11(10), 1557.
- Miller, D., & Kumar, V. (2011). Microcellular and nano cellular solid-state polyetherimide (PEI) foams using sub-critical carbon dioxide II. tensile and impact properties. *Polymer*, 52(13), 2910-2919.
- Nadeau, A. (2006). *A study of direct gas injection foam extrusion of polyolefins for a wire coating application* [Yüksek Lisans Tezi, Massachusetts Lowell Üniversitesi Plastik Mühendisliği Bölümü].

- Nofar, M. R., Majithiya, K., & Park, C. B. (2012). The foamability of low-melt-strength linear polypropylene with nanoclay and coupling agent. *Journal of Cellular Plastics*, 48(3), 271-287.
- Nourmohammadi, M., Jahanmardi, R., Moeenfar, H., Zohuri, G. H., & Bazgir, S. (2022). Development of optimal polymeric foams with superior sound absorption and transmission loss. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(28).
- Sivertsen, K. (2007). *Polymer foams* [Yüksek Lisans Tezi, Massachusetts Institute of Technology Polymer Physics].
- Suethao, S., Phongphanphanee, S., Wong-Ekkabut, J., & Smitthipong, W. (2021). The relationship between the morphology and elasticity of natural rubber foam based on the concentration of the chemical blowing agent. *Polymers*, 13(7). <https://doi.org/10.3390/polym13071091>
- Thompson, M. R., Qin, X., Zhang, G., & Hrymak, A. N. (2006). Aspects of foaming a glass-reinforced polypropylene with chemical blowing agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(5), 4696-4706.
- Ulutaş, E. (2019). *Geri dönüşümlü polipropilen/çeltik polimer kompozitinin mekanik, termal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Wang, M. Y., Xie, L., Qian, B., Ma, Y., & Zhou, N. (2016). Extrusion foaming behavior of a polypropylene/nanoclay microcellular foam. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(41).
- Yetgin, S. H., & Ünal, H. (2008). Polimer esaslı köpük malzemeler. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 17, 117-128.
- Yetgin, S.H. (2012). *Otomotiv sektörü için polimer köpük malzeme üretimi ve karakterizasyonu* [Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Yetgin, S.H., Ünal, H., & Ermiş, K. (2024). The effect of nano-clay filler addition on the foaming and mechanical properties of polypropylene. *Polymer International*, 73, 719-726. <https://doi.org/10.1002/pi.6642>
- Zhang, Z. Z., Wang, Y. M., Ma, L. Y., Zhang, X., Lin, L., & Phule A. D. (2020). Ultra-light, heat-resistant, flexible and thermal insulation graphene-fluororubber foam prepared by using N₂ as a blowing agent. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 604. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125310>
- Zhao, J., Wang G., Zhang L., Li B., Wang C., Zhao, G. & Park, C. B. (2019). Lightweight and strong fibrillary PTFE reinforced polypropylene composite foams fabricated by foam injection molding. *European Polymer Journal*, 119, 22-31.