

PP/PA₆ POLİMER KARIŞIMININ MEKANİK VE ISIL ÖZELLİKLERİNE SEBS KOPOLİMERİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Münir TAŞDEMİR

Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü

81040, İstanbul, TÜRKİYE, munir@marmara.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada birbiriyle uyuşmayan PP ile PA₆ karışımına uygun bir uyumluluk ajanı karıştırılarak uyuşabilir hale getirilmesi sağlandı. Bu uyumluluk maddesi % 10 oranında kullanıldı. Karıştırma çift vidalı ekstruderde yapıldı. Karışımın uyumluluğu DSC çalışmasıyla belirlendi. Daha sonra bu beş farklı oranda karıştırılan PP/PA₆/SEBS polimer alaşımının çekme ve akma mukavemetleri, elastiklik modülü, % uzama değerleri, ergime akış indeksi, izod darbe enerjisi, sertlik değerleri gibi mekanik değerleri belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Kopolimer, polimer alaşımı, karışım, sebs, ekstrüzyon

EFFECT OF SEBS COPOLYMER IN MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF PP/PA₆ POLYMER BLENDS

ABSTRACT

In this study, an incompatible blend of PP and PA₆ has been made compatible by the addition of 10% SEBS. The mixing operation was conducted by using a twin-screw extruder. The compatibility of the mixtures was examined by using DSC technique. Furthermore, the elastic modulus, tensile and yield strengths, percent elongation, hardness, melt flow index, izod impact energy values of the polymer alloys of various ratios were determined.

Key Words: Copolymer, polymer alloys, compatibilizer, mixture, sebs, extrusion

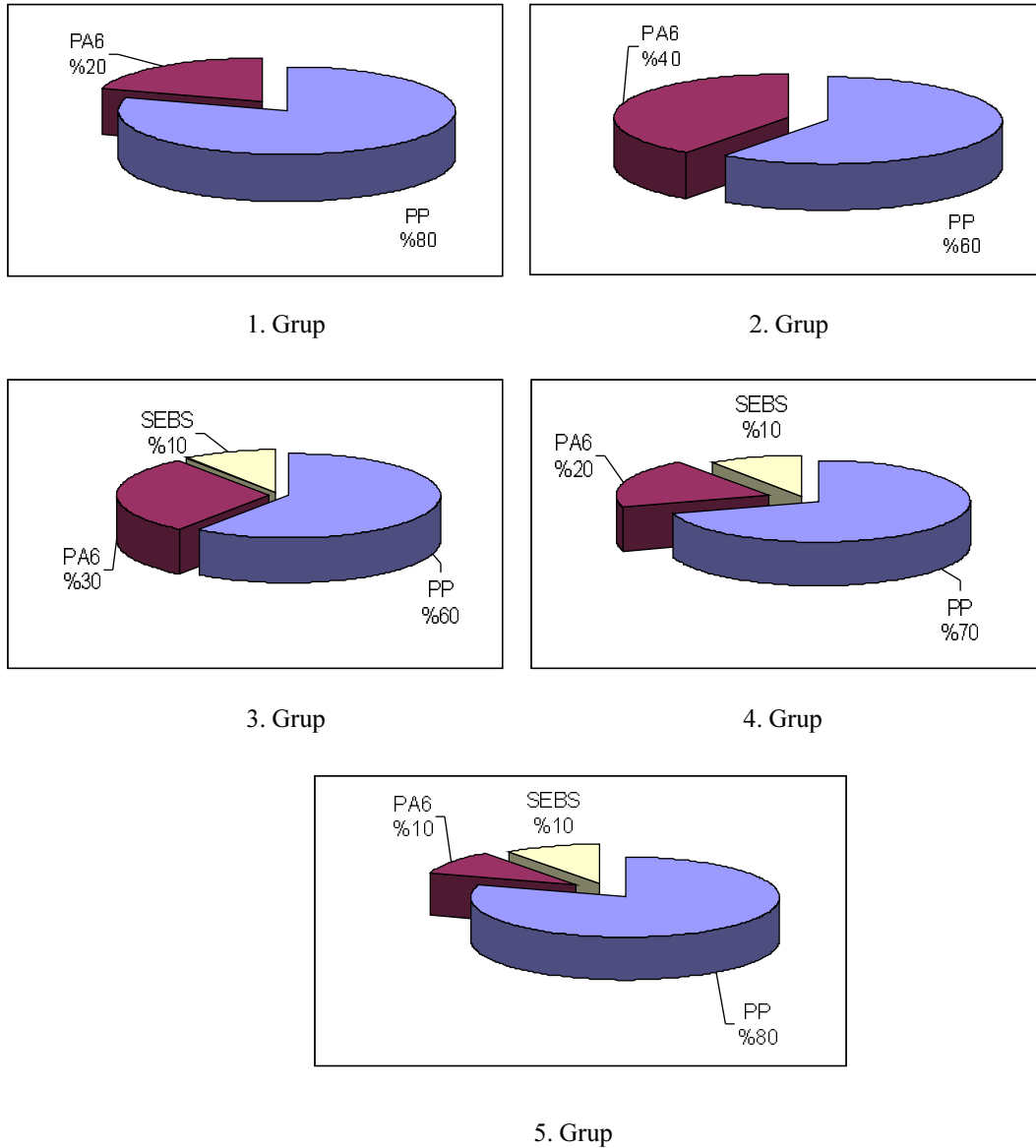
1. GİRİŞ

Polimer alaşımı ve karışımları kullanım alanı doğrultusunda fiziksel özellikleri değiştirilebilir. Polimer alaşım ve karışımlarının performanslarını arttırmadaki en önemli unsur doğru malzeme seçimidir. Bunun dışında uygun karıştırma ve uyumluluk maddesi seçimi ile karışımın morfolojisinin kontrol edilerek performansının artırılmasıdır [1]. Poliamid-6 normal olarak poliolefinlerle çeşitli özellikleri iyileştirmek için karıştırılır. Bu özellikler arasında darbe mukavemeti, nem emiciliği, yüksek sıcaklık kararlılığı gibi özellikler verilebilir. Tipik bir uyumsuzluk gösteren bu polimerlerin uyumsuzluğunu gidermek için, ergime işlemi esnasında özel karışım maddeleri mutlaka ilave edilmelidir. Dolayısı ile uyumsuz bileşenlerin dispersiyonu artmış ve dispers faz ile polimer matrisi arasındaki yüzeylerde

etkileşim sağlanmış olur [2]. Herhangi bir rijit polimer için kuvvetli bağlanmayı sağlayacak polimer seçimi sınırlı olmakta ancak karışımın gerçekleştirilmesinde kullanılacak olan ikinci bileşenin uyuşabilir olması veya uyumluluğu sağlayacak blokların yer alması gerekir [3,4].

Literatürde Polipropilen ve Poliamid-6 değişik uyumluluk maddeleri kullanılarak uyumlu polimerler yapılmaya çalışılmıştır. Bunlar arasında Tao Tang ve arkadaşları [5] PP/PA₆ karışımında PP'i MA ile fonksiyonelleştirip karışım yapmışlar ve elde edilen karışımın kristalleşme davranışlarını incelemişlerdir. M.Heino ve arkadaşları ise [6] PET/PP karışımını SEBS ile uyumlu hale getirmeye çalışmışlar, aynı şekilde G. Radonic PP/PS'de [7], S.C. Tjang ise PS/HDPE'de [8] ve M.Heino vd. arkadaşları PA₆/PP'de [9] aynı uyumluluk maddesini kullandılar.

Bu çalışmada SEBS, PP/PA₆ için uygun bir uyumluluk maddesi olduğu düşünülerek kullanıldı. Karışım oranları şekil 1'de verildi.



Şekil 1. PP/PA₆/SEBS Polimer alaşımının karışım yüzdeleri

2. MATERYAL ve METOD

2.1. Malzemeler

Aşağıda Çizelge 1,2 ve 3'de bu karışımda kullanılan plastik malzemelerin fiziksel ve mekanik özellikleri verildi.

Çizelge 1. PP'in fiziksel ve mekanik özellikleri [10]

Üretici Firma	Petkim (Türkiye)
Ticari İsmi	Petoplen
Tip	MH 418
Ergime Akış İndisi (g/10 dak.) (230 ° C - 2.16 kg)	4.0-6.0
Kopma Modülü (23 ° C- kg/cm ²)	23000
Akma Mukavemeti MPa	31
Kopma Mukavemeti MPa	39
Kullanım Alanları	Şerit ve mineflon imalatı, örgü, çuval, ip, halat, halı zemin dokuması, masa örtüsü

Çizelge 2. PA₆'nın fiziksel ve mekanik özellikleri [11]

Üretici Firma	BASF (Almanya)
Ticari İsmi	Ultramid
Tip	B 3 S
Ergime Akış İndisi (cm ³ /10 dak.) (275 ° C - 5 kg)	160
Vicat Yumuşama Noktası (° C)	201
Yoğunluk (g/cm ³)	1.130
Izod Darbe Enerjisi (kJ/m ²)	220
Akma Mukavemeti (MPa)	90
Yük Altında Deformasyon Sıcaklığı (1.80 MPa) (° C)	82.5
Ergime Sıcaklığı (° C)	220
Çamsı Geçiş Sıcaklığı (° C)	60
Enjeksiyonla Kalıplamada Kalıp Sıcaklığı (° C)	40-50

Çizelge 3. SEBS'in fiziksel ve mekanik özellikleri [12]

Üretici Firma	Shell Chemicals (Hollanda)
Ticari İsmi	Kraton G
Tip	FG-1901 X
Ergime Akış İndisi (g/10dak.) (230 ° C-5 kg)	14-28
Stiren Miktarı (%)	30
Fiziksel formu	Pellet
Sertlik (Shore A)	75
Çekme Mukavemeti (MPa)	34
Kopma Uzaması (%)	1000
MA (maleik anhidrid) oranı (%)	2
% Uzama	500

Kraton FG-1901 X termoplastik elastomeri maleik anhidrid ile fonksiyonelleştirilmiş; stiren , etilen/ butilen'nin üçlü blok kopolimeridir. Stren oranı %28'dir.

2.2. Karışım Hazırlama

Numuneler 85-230°C sıcaklık altında, 20 Bar basınçta ve 300 dev/dak'lık vida devri ile dönen Maris marka çift vidalı ekstruder de belirli oranlardaki polimer karışımları karıştırılarak granül hale

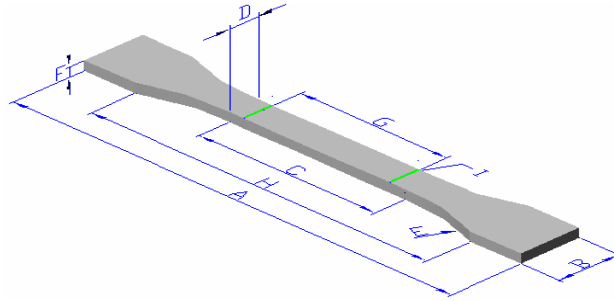
getirildi. Çizelge 4' de ekstruzyon şartları verilmiştir.

Çizelge 4. Ekstruzyon şartları

Ekstruder Sıcaklığı	85-230 °C
Soğutma Suyu Sıcaklığı	65 °C
Ekstruder Basıncı	20 Bar
Vida Devri	300 dev./dak.

2.3. Test ve Karakterizasyon

Arburg marka enjeksiyon makinasında ISO 294'e (13) uygun olarak çekme numuneleri basıldı. Çizelge 5'de enjeksiyon şartları verildi. Çekme testleri Zwick 1120 cihazıyla ISO 527.2'ye (14) uygun olarak çekme hızı 50 mm/dak olacak şekilde gerçekleştirildi. Dolayısıyla çekme mukavemeti, akma mukavemeti, % uzama ve elastiklik modülü gibi mekanik değerler bu test cihazıyla elde edildi. Darbe testleri ise, Zwich marka darbe test cihazı ile ISO 180'e (15) uygun olarak yapıldı. MFI (ergime akış indisi) değerleri. Zwick 4100 marka test cihazında ASTM D 1238'e (16) uygun olarak gerçekleştirildi. Diferansiyel taramalı kalorimetre incelemesi, SETARAM DSC 131 cihazıyla ASTM D 3417 'ye uygun olarak yapıldı (17).



A. Toplam uzunluk, minimum	150	mm
B. Uçlarda genişlik	20	mm
C. Dar paralel kısmın uzunluğu	60	mm
D. Dar paralel kısmın genişliği	10	mm
E. Yarıçap, minimum	60	mm
F. Kalınlık	4	mm
B. Uçlardaki genişlik	20	mm
C. Dar paralel kısmın uzunluğu	60	mm

Şekil 2. Çekme Numunesi Şekli ve Boyut Ölçüleri

Çizelge 5. Enjeksiyon makinesinde çekme numunesi hazırlanmasında kullanılan kalıplama şartları

İŞLEM	DEĞER
Enjeksiyon Sıcaklığı	210-230 °C
Enjeksiyon Basıncı	1500 Bar
Kalıpta Bekleme Süresi	15 s

3. DENEYSEL BULGULAR

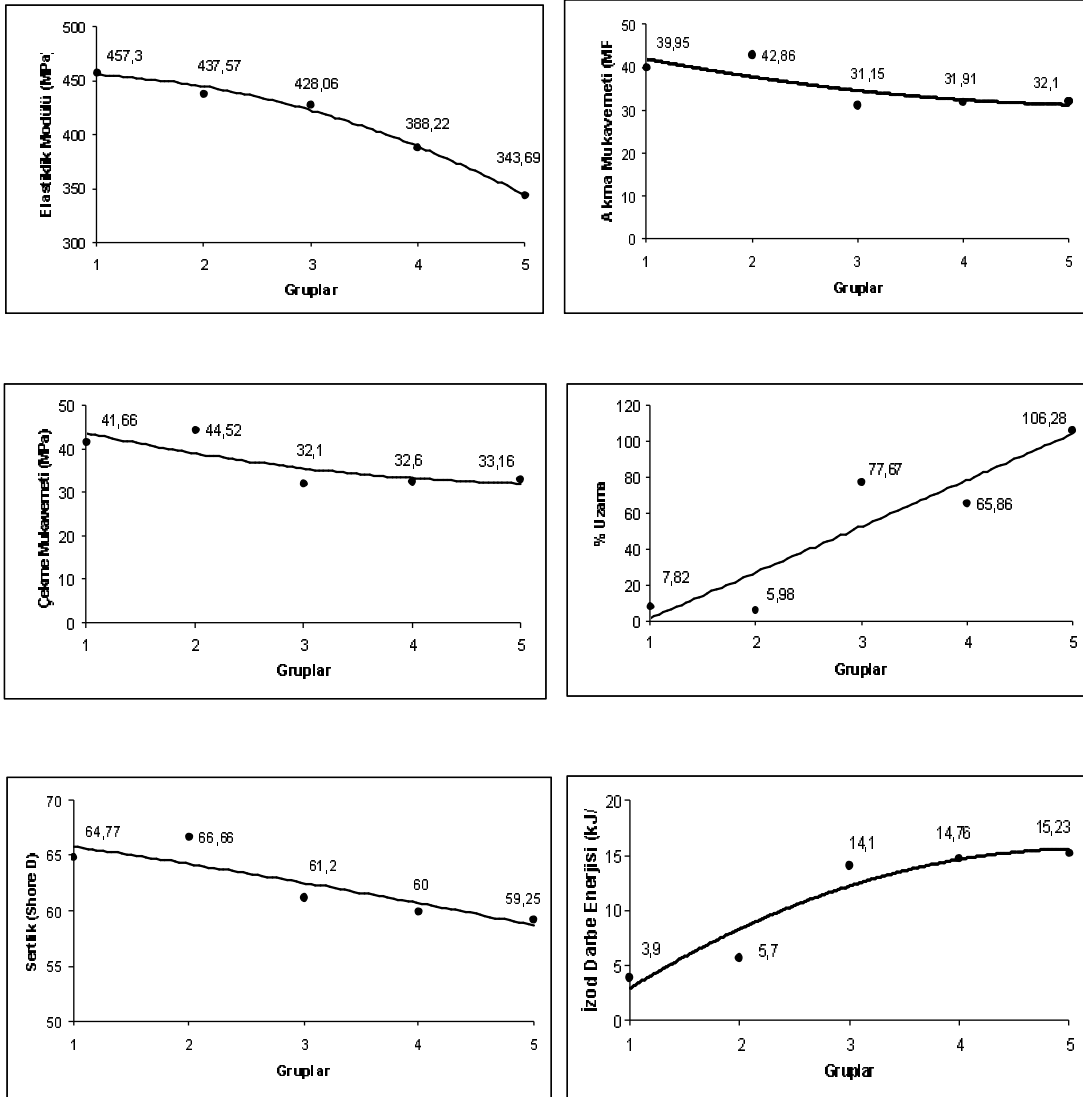
3.1. Mekanik Özellikler

PP/PA₆ polimer karışımına SEBS'in ilavesi ile; çekme mukavemeti, akma mukavemeti, elastiklik modülü ve sertlik değerleri düştü. Buna karşılık SEBS'in ilavesi ile izod darbe mukavemeti ve % uzama değerlerinin arttığı gözlemlendi. SEBS olmayan 1. ve 2. Gruplarda PA₆ oranının artmasıyla akma ve çekme mukavemetlerinin, sertlik değerlerinin ve izod darbe enerjilerinin arttığını ve buna

karşılık elastiklik modülü ile % uzama değerlerinin ise düştüğü tespit edildi (Şekil 3). Çizelge 6'da bu polimer alaşımına ait mekanik değerleri ve Şekil 3'de ise bu değerlerin grafiksel gösterimi verildi.

Çizelge 6. PP/PA₆/SEBS polimer alaşımının test sonucu elde edilen mekanik değerler

Mekanik Özellikler	1.Grup 80/20	2.Grup 40/60	3.Grup 60/30/10	4.Grup 70/20/10	5.Grup 80/10/10
Elastiklik Modülü (MPa)	457,30	437,57	428,06	388,22	343,69
Akma Mukavemeti (MPa)	39,95	42,86	31,15	31,91	32,10
Çekme Mukavemeti (MPa)	41,66	44,52	32,10	32,60	33,16
% Uzama	7,82	5,98	77,67	65,86	106,28
Sertlik Shore D (5kg/15s)	64,77	66,66	61,20	60,00	59,25
İzod Darbe Enerjisi (Çentikli) kJ m ²	3,90	5,70	14,10	14,76	15,23



Şekil 3. PP/PA₆/SEBS Polimer alaşımının mekanik değerlerinin grafiksel gösterimi

3.2. Isıl Özellikler

3.2.1. Ergime akış indisi

1. Grup PP/PA₆ polimer karışımının Ergime Akış İndisi değerleri Aşağıdaki Çizelge 7'de de görüldüğü gibi 7,49 g/10 dak 'dır. PA₆ oranının artmasıyla bu değer 25,59 g/10 dak. 'ya çıkmıştır. Karışıma % 10 SEBS'in ilavesi Ergime Akış İndisi değerini düşürmüştür. 3., 4. ve 5. Gruplarda PA₆ oranının azalmasıyla Ergime Akış İndisi değerinde çok az bir yükselme olmuştur.

Çizelge 7 'de bu dört farklı oranda karıştırılan PP/PA₆/SEBS polimer alaşımının Ergime Akış İndisi değerleri verildi.

Çizelge 7. PP/PA₆/SEBS polimer alaşımının MFI değerleri

TİP	Ergime Akış İndisi (g/10dak.) (230 ° C- 2.16kg)
1. Grup 80/20	7,49
2. Grup 60/40	25,59
3. Grup 60/30/10	1,39
4. Grup 70/20/10	1,91
5. Grup 80/10/10	2,83

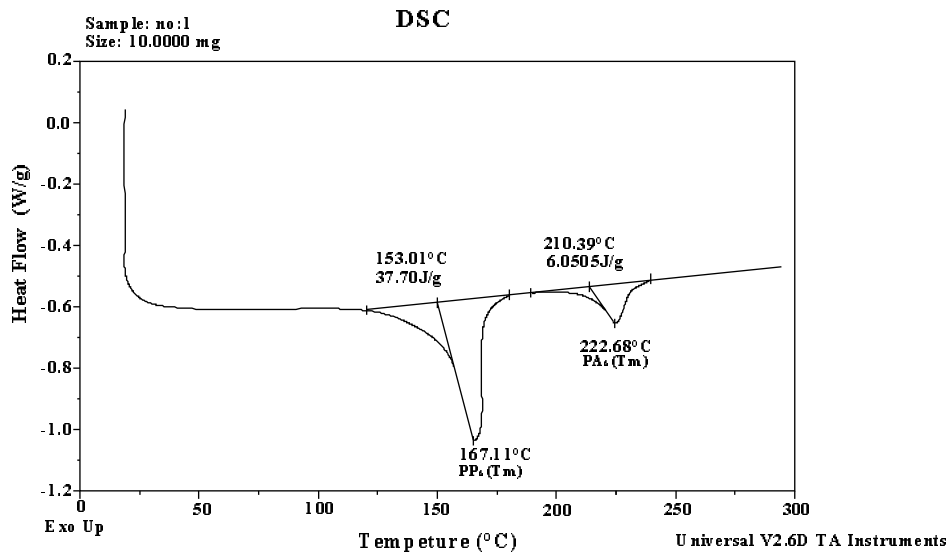
3.2.2. DSC incelemesi

PP/PA₆ polimer karışımında, ısıtma esnasında PP'nin 167,11°C' de T_e değeri verdiği buna karşılık PA₆'nın ise 222,68°C'de T_e değeri verdiği belirlendi. Karışıma SEBS'in ilavesiyle bu değerlerde önemli bir değişimin olmadığı tespit edildi.

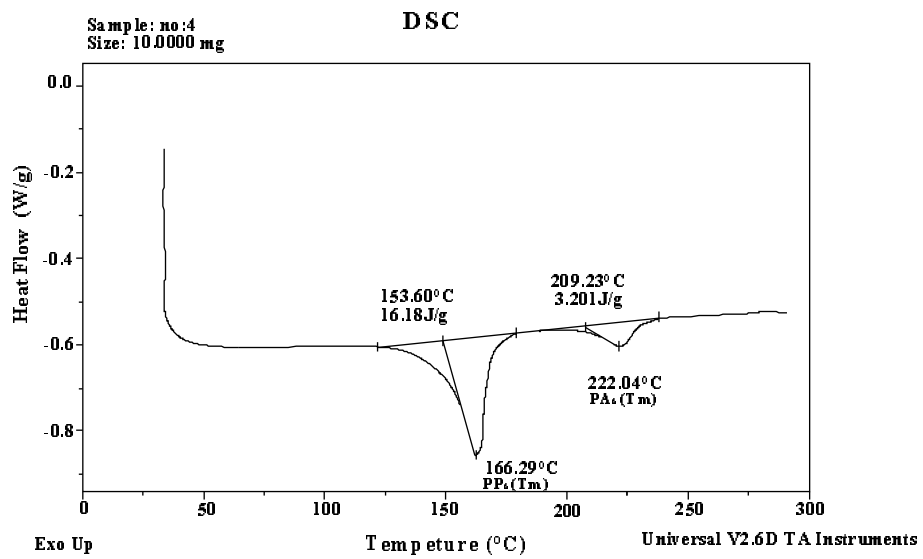
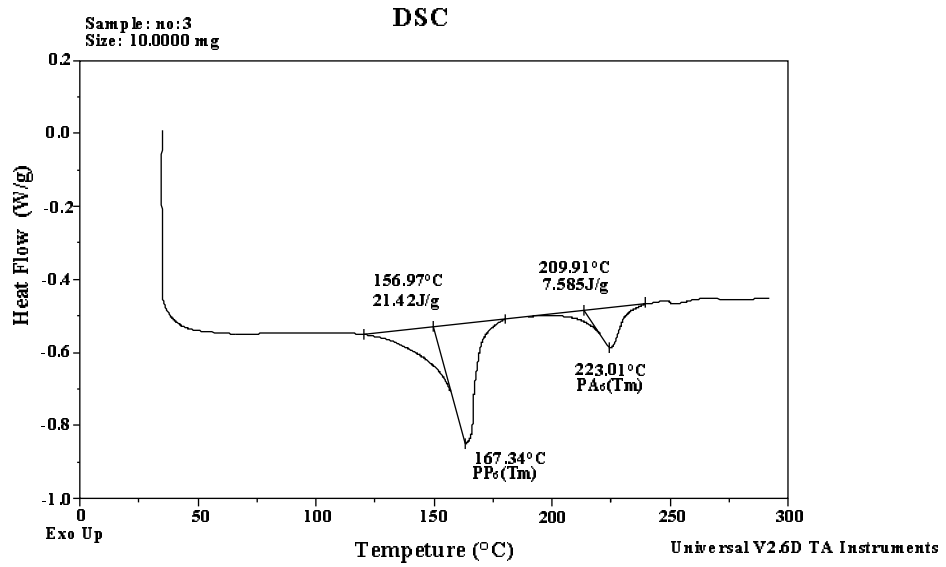
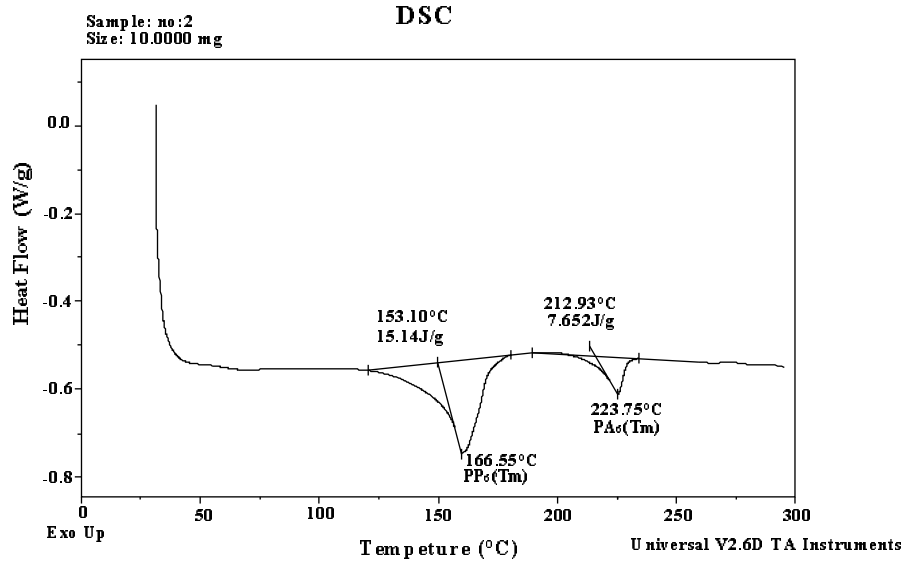
DSC çalışması sonucu PP/PA₆/SEBS polimer alaşımına ait termal değerler Çizelge 8'de ve bunlara ait grafikler ise Şekil 3'de verildi.

Çizelge 8. PP/PA₆/SEBS polimer alaşımının termal değerleri

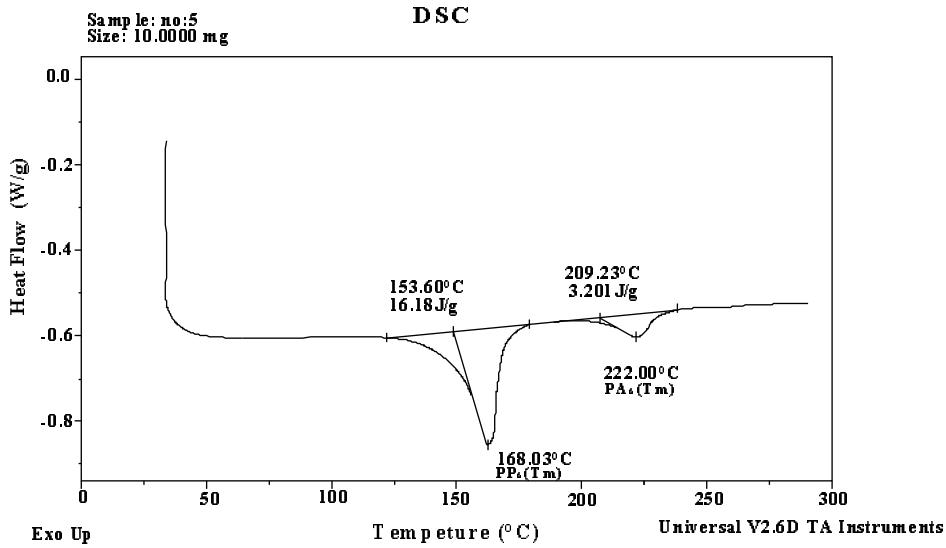
GRUP	Ergime sıcaklığı (° C)	
	Polipropilen	Poliamid-6
1. Grup	167.11	222.68
2. Grup	166.55	223.75
3. Grup	167.34	223.01
4. Grup	166.29	222.04
5. Grup	168.03	222.00



Şekil 4. PP/PA₆/SEBS polimer alaşımının DSC eğrileri



Şekil 4. (Devamı)



Şekil 4. (Devamı)

SONUÇLAR

PP/PA₆ polimer karışımına SEBS'in ilavesi ile; çekme mukavemeti, akma mukavemeti, elastiklik modülü ve sertlik değerleri düştü. Buna karşılık SEBS'in ilavesi ile izod darbe enerjisinin ve % uzama değerlerinin arttığı gözlemlendi. SEBS olmayan 1. ve 2. Gruplarda PA₆ oranının artmasıyla akma ve çekme mukavemetlerinin, sertlik değerlerinin ve izod darbe enerjisinin arttığını ve buna karşılık elastiklik modülü ile % uzama değerlerinin ise düştüğü tespit edildi.

PP/PA₆ (80/20 oranındaki) polimer karışımının Ergime akış indisi değerleri Aşağıdaki Çizelge 7'de de görüldüğü gibi 7,49 g/10 dak 'dır. PA₆ oranının artmasıyla bu değer 25,59 g/10 dak 'ya çıkmıştır. Karışıma % 10 SEBS'in ilavesi Ergime akış indisi değerini düşürmüştür. PP/PA₆/SEBS (60/30/10 oranındaki, 70/20/10 oranındaki ve 80/10/10 oranındaki gruplarda PA₆ oranının azalmasıyla ergime akış indisi değerinde çok az bir yükselme olmuştur.

PP/PA₆ polimer karışımında, ısıtma esnasında PP'nin 167,11°C'de Te değeri verdiği buna karşılık PA₆'nın ise 222,68°C'de Te değeri verdiği belirlendi. Karışıma SEBS'in ilavesiyle bu değerlerde önemli bir değişimin olmadığı tespit edildi

KISALTMALAR

- PP : Polipropilen
 PA₆ : Poliamid-6
 SEBS : Stiren-Etilen- Bütadien- Stiren Kopolimeri
 DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
 MA : Maleik anhidridil
 PET : Polietilentreftalat
 PS : Polistiren
 SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

KAYNAKLAR

1. Ultracki,L.,A., "Melt flow of polyethylene blend, Multiphase polymer: Blends and ionomers", ACS

- symposium series*, 395, 153-210, Washington DC (1989).
2. Silva, E.,F., Soares, B.,G., “Polyethylene/polyamide-6 Blends containing mercapto-modified EVA”, *Journal of applied polymer science*, 60, 1687-1694 (1996).
 3. Martuscelli,E., Palumbo, R., Kryszewski,M., “Polymer blends I”, *Plenum Press*,New York, 2-10 (1980).
 4. Galeski,A.,Martuscelli,E., Kryszewski,M., “Polymer blends II”, *Plenum Press*,New York, 8-13 (1984).
 5. Tao Tang, “Botong Huang Fractionated crystallization in polyolefins- naylon 6 blends”, *Journal of applied polymer science*, 53, 355-360 (1994).
 6. M.Heino, J. Kirjava, P. Hietaoja, “Compatibilization of polyethylene terephthalate/polypropylene blends whit styrene- ethylene/butylene-styrene (sebs) block copolymers”, *Journal of applied polymer science*, 65, 241-249 (1997).
 7. G.Radonjic, “Compatibilization effects of styrenic/rubber bloc copolymers in polypropylene/polystyrene blends”, *Journal of applied polymer science*, 72, 291-307 (1999).
 8. S.C. Tjong, S.S. Xu, “Impact and tensile properties of SEBS copolymer compatibilized PS/HDPE blends”, *Journal of applied polymer science*, 68, 1099-1108 (1998).
 9. M.Heino,P.Hretaoja, J. Seppala, T. Harmia, K.Friedrich, “Studies on Fracture behavior of Taugh PA₆/PP blends”, *Journal of applied polymer science*, 66, 2209-2220 (1997).
 10. Petkim ürün kataloğu, Petoplen, MH418 (Polipropilen), 1, *Petkim*, Kocaeli (2000).
 11. BASF Ürün katalogu, Ultramid, B 3 S (Poliamid-6), 1, *BASF*, Almanya (2000).
 12. Shell Chemicals (Hollanda) Ürün katalogu, Kraton G, FG-1901 X (SEBS), 1, *Shell Chemicals*, Hollanda (2000).
 13. Termoplastik malzemelerin test numunelerinin enjeksiyon ile basma test standardı, ISO 294.
 14. Çekme özelliklerini belirleme test standardı, ISO 527.2.
 15. Izod darbe mukavemeti test standardı, ISO 180.
 16. Erime akısı indisi test standardı, ASTM D 1238.
 17. Diferansiyel tarama kalorimetresi test standardı, ASTM D 3417.

Geliş Tarihi:20.06.2002

Kabul Tarihi:04.11.2002

