



TiO₂ İlaveli Polipropilen Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Gülşen UZUN^{1,*}, Havva GÜMÜŞ¹, Sonnur YILDIZ¹, Sultan GÜMÜŞ¹,
Deniz AYDEMİR^{1,*}, Timucin BARDAK¹

¹ Bartın Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Bartın
İletişim yazarı: gulsenuzun92@hotmail.com

Özet

Bu çalışmada TiO₂, Polipropilen kompozitlere % 0.5, 1, 2 ve 4 oranlarında ilave edilmiştir. Örnekler hazırlanırken tek vidalı ekstruder kullanılmıştır. Hazırlanan kompozitler kırıcılar yardımıyla öğütülmüş ve 103±2 °C sıcaklıkta kuruması sağlanmıştır. Kurutulan kompozitler deney örneklerinin hazırlanması amacıyla enjeksiyon kalıplama ile işlenmiş ve mekanik testler için numuneler hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre elde edilen kompozitlerin yoğunlukları nano-TiO₂ oranı artarken yükselmiştir. Nano-TiO₂ ilavesi kompozitlerin mekanik özelliklerini olumlu olarak etkilemiştir fakat % 0.5 oranında nano-TiO₂ ilavesi genellikle kompozitlerin özellikleri üzerinde olumsuz etkiye sebep olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Nanokompozitler, Polimer, Nano-TiO₂, Mekanik karakterizasyon, Nano partikül

1. GİRİŞ

Mühendislik açısından bakıldığında polimer kompozitler genellikle organik ve inorganik esaslı polimerler ile yapılmaktadır. Organik polimerler kimyasal olarak inert, hafif ve esnektir ancak bu malzemelerin mekanik dağılımları oldukça düşüktür. Anorganik polimerlerin mekanik dağılımları yüksek olmasına rağmen oldukça kırılgandır bu yüzden materyallerin organik hem de anorganik polimerlerin üstün özelliklerini bir arada taşıyan kompozit formunda olması bunlara ayrı bir üstünlük sağlamaktadır (URL-1, 2014; URL-2, 2014).

Kompozit yüzeyler farklı işlemlerle fonksiyonolize edilebilir. Bir kaplama mikroorganizma için toksik olan bir kimyasal bileşik olan yüzeye uygulanabilir. Diğer yüzeyler polimer eklenerek fonksiyonelleştirilmiş veya yüzeyine polipeptit şeklinde olabilir. Tıbbi cihazların yanı sıra ek olarak giyim için çok uygun bir ortam sağlamak için bakteri, mantar, virüs enfeksiyonunu önlemek için kullanılır. Polimer kompozit zeminlerde gözle göremediğimiz ayakkabı artıkları evcil hayvanlar gibi çeşitli sebeplerle yaşam alanımıza giren mikropların yol açtığı alerjik reaksiyonlar ve hastalıklara karşı mikropların gelişimini önlemekle birlikte hijyenik temizliğin daha derinlemesine ve etkin işlenmesine yardımcı olmaktadır.

Çocuk mobilyalarında kullanılan malzeme bebek ve çocukların fizyolojik gelişimine etkisi olmamalıdır. Güvenlik kontrolü yapılmış antikanserojen özelliklere sahip mobilyalar tercih edilmelidir. Kompozit malzemeler birçok alanda kullanılmaktadır. Bunlar; tıbbi cihazlar, tekstil, gıda ambalajları, boya maddeleri, boya maddelerinde, elektronik aletlerde kullanılmaktadır. Özellikle ahşap ve plastik ürünlerde zemin kaplamalar, mobilya alanlarında

uygulanmaktadır. Kompozit kaplamalar birçok özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Bunlar; bakımı temizliğinin kolay olması, kimyasal ve dezenfeksiyon maddelerine karşı pasif davranış göstermesi, ses emici (absorbe) özelliğinin olması, az ses çıkarması, ultraviyole ışınlarından en az seviyede etkilenmesi, bakteriyel kaplamanın pürüzsüz ve şeffaf bir görüntü oluşturmastır (URL-2, 2014; URL-3, 2014).

Bütün bu bilgiler ışığında kompozitlerin önemi daha da belirginleşmektedir. Bu kaplamalar çevre dostu, uzun ömürlü, kolay ve uygun maliyetli bakım kaymayı önleyici antistetik, asbestsiz yüksek kullanım dayanıklılığı, anti bakteriyel yanma, ısı yalıtımı, sağlığa uygun solvent içermeyen, sesi absorbe edici, cila gerektirmeyen özellikler nedeniyle avantajlıdır. Son dönemlerde ülkemizde sıkça kullandığımız enfeksiyon sebebiyle hastaların kaybedilmesi sağlık yapıların mimarisi içinde steril alanların önemini artırmıştır. Bu nedenle döşeme, duvar ve taban bileşenlerinde bu tip kompozitler yâda kaplamalar kullanılmaktadır (URL-2, 2014).

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Kullanılan Materyal

Çalışma kapsamında hammadde olarak ticari olarak bulunabilen PP ve TiO_2 nano-partiküller kullanılmıştır. PP ait fiziksel özellikler erime sıcaklığı 160-170 °C, erime ısı 21 cal/g, yoğunluk 0.90-0.929 g/cm³, özgül ısı 0.46 cal/g °C, bozulma sıcaklığı 380-410 °C, nem tutma % 0,1; PP ait mekaniksel özellikler; elastikiyet modülü (MPa) 1400, çekme dayanımı (MPa) 35, kopma uzaması (%) 10-500'dür. Çalışmada kullanılan matriks polimer (PP) PETKİM'den EH241 PP markası altında granül olarak temin edilmiştir. Kompozitlerin hazırlanmasında faydalanan nano-TiO₂, Kanada'dan mknano firmasından temin edilmiştir.

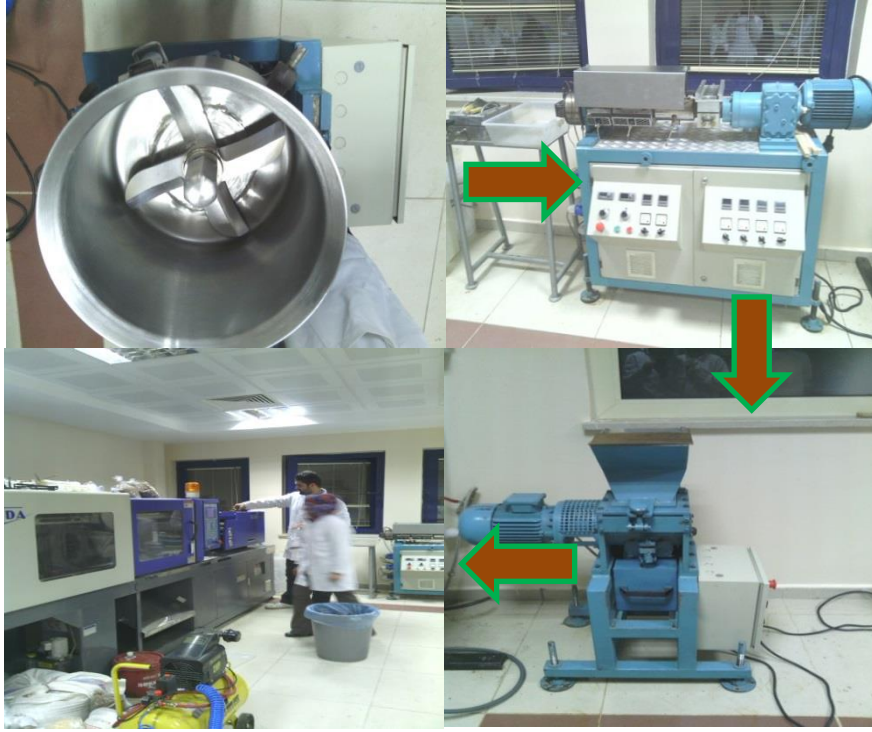
Kompozitlerin Hazırlanması

Çalışmada üretilen örnekler hizmet aklımı yoluyla Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesinde, Odun Kompozitleri laboratuvarında bulunan tek vidalı ekstruder kullanılmıştır. Örnekler ekstruder karışımı öncesi hem polimer matriks hemde partiküller 1 gün kurumak üzere etüvde 103±2 °C' da bekletilmiştir. Daha sonra ekstruder ve enjeksiyona hazır hale getirilmiştir. Çalışmada kullanılan formülasyonlar aşağıdaki Tablo 1 verilmiştir. Üretim akışı ise Şekil 10' da verilmiştir.

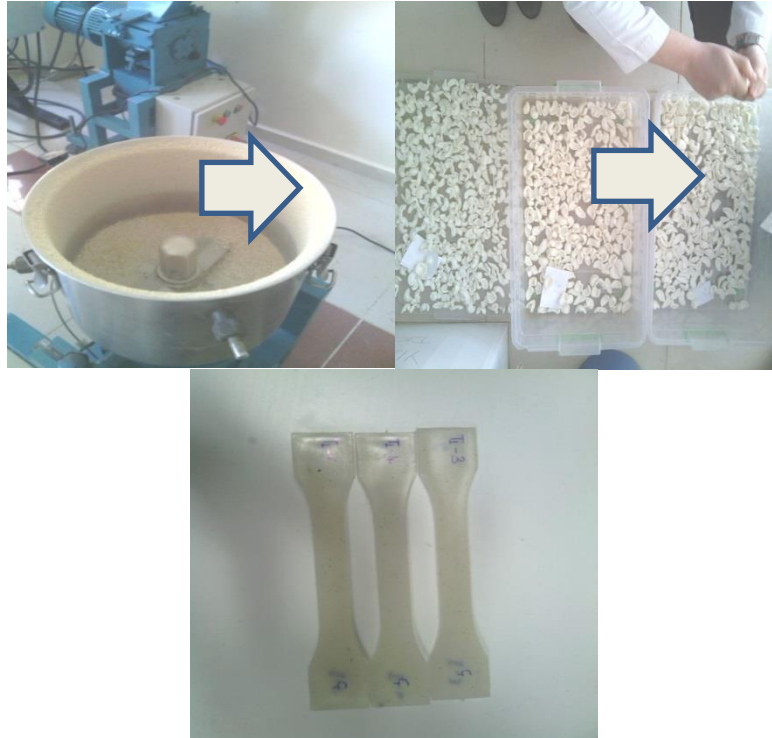
Tablo 1. Örnek Formülasyonları

Formülasyonlar	Polimer Matriks	Partikül
Saf PP	100	0
PP/%0.5 TiO ₂	99,5	0,5
PP/%1 TiO ₂	99	1
PP/%2 TiO ₂	98	2
PP/%4 TiO ₂	96	4

Çalışma için polimer matriks olarak Polipropilen kullanılmıştır. Polipropilen erime akışkan indeksi 6.2 gr/cm³'dür. Çalışmada kullanılan partikül TiO₂ olup 20 nm boyutlarına sahiptir. Çalışmada kullanılan partikül oranı % 0.5, 1, 2 ve 4 olarak uygulanmıştır. Tek vidalı ekstruder 220°C sıcaklığında ve 65 devir/dk vida hızında kullanılmıştır (Şekil 1). Ekstruder' de karıştırılan polimer partikül karışımı yongalayıcılarda kırılarak toz haline getirilmiştir. 24 saat süreyle bu partiküller 103±2 °C etüv de bekletilmiştir.

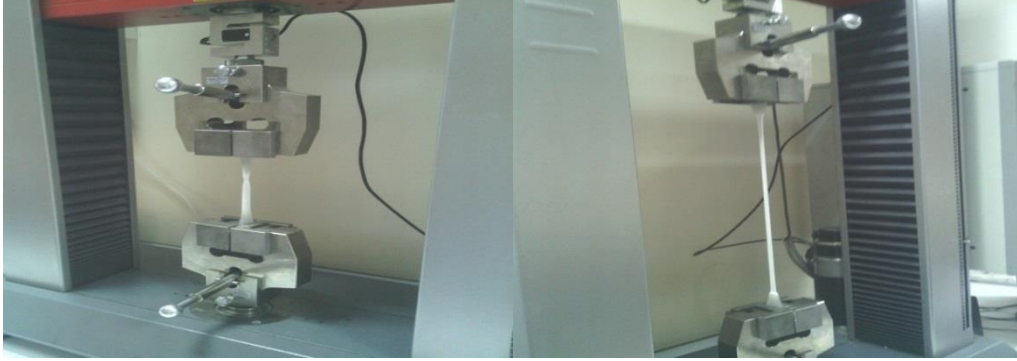


Şekil 1. Kompozit malzemenin üretiminde kullanılan makinalar



Şekil 2. Kompozit malzemenin üretilirken aldığı şekiller, enjeksiyon kalıplama sonrası malzemenin görünümü.

Elde edilen bu granüller enjeksiyon kalıp basma makinesinde kalıplar haline getirilerek (Şekil 2), basınç, çekme, eğilme elastikiyet ve şok dirençlerine bakılarak mekanik özellikleri test edilmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. Kompozit malzemenin çekme eğilme test aletine yerleştirilmesi işlemi.

Kompozitlerin Karakterizasyonu

Su Alma Testi: Bu çalışmada her bir kompozit çeşidi için toplam beş örnek 103 ± 2 °C sıcaklıkta 24 saat etüvde bekletilmiştir. Etüvden alınan örnekler tartılarak daha sonra su banyosundaki saf suya konulmuş ve oda sıcaklığında 24 saatten bir haftaya kadar bekletilmiştir. Bu örnekler gün aşırı su banyosundan çıkarılarak ağırlıkları tekrar tartılmıştır. Elde edilen sonuçlar analiz edilerek su alma ve kalınlık değişimleri belirlenmiştir.

Yoğunluk: Farklı partiküllerle desteklenen kompozitlerin yoğunluklarını belirlemek için örnekler 103 ± 2 °C sıcaklıkta bir gün etüvde bekletilmiştir. Daha sonra örneklerin ilk olarak havadaki ağırlıkları belirlenmiş, ardından örnekler bir batırıcı yardımıyla 25 ± 2 °C sıcaklıktaki saf su içerisine daldırılarak ağırlıkları ölçülmüştür.

Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü: Her bir örnek dayanaklar arasında yerleştirilerek eğilme direnci ölçülmüştür ve elde edilen verilerin aritmetik ortalaması bulunmuştur bu elde edilen değerler kompozitlerin yoğunluğuna bölünerek bulunmuştur. Eğilme ve eğilmede elastikiyet testi ASTM D 790-07 takip edilerek yapılmıştır.

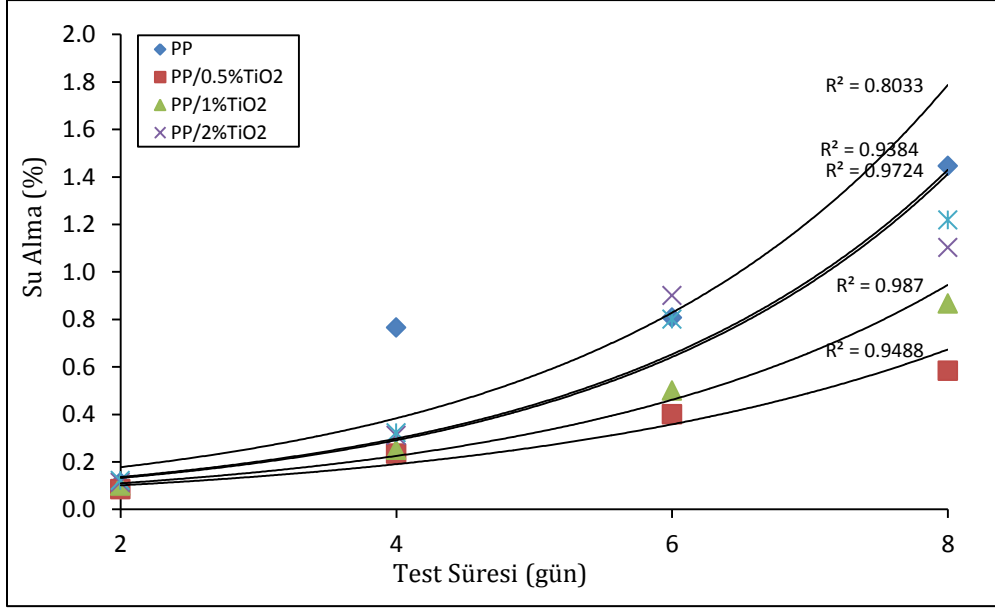
Çekme Direnci ve Çekmede Elastikiyet; Her bir örnek Zwick test cihazına yerleştirilmiştir. Daha sonra örnekler yük uygulanmış ve örnekler kopana kadar beklenmiştir. Bu test için her kompozitten 5 tekrerrür kullanılmıştır. Çekme testi ASTM D 638-03 standardı kullanılarak yapılmıştır.

Çentikli Şok Direnci; ASTM D 256-06 takip edilerek yapılmıştır. Çentikler örneklerin standartta belirtilen bölgelerde yapılmıştır. Elde edilen örnekler makine başlıklarına sıkıştırılarak analiz gerçekleştirilmiştir. Tüm örneklerden 5 farklı tekrerrür üretilmiştir. Elde edilen değerler analiz edilerek sonuçlar belirlenmiştir.

Elektron Mikroskop Analizi (SEM): Kompozitlerin yüzey morfolojisi ESEM Phillips Electroscan 2020 ile gözlenmiştir. Analiz süresince farklı kV kullanılarak görüntüler alınmıştır. Örnekler Denton kaplayıcı cihazı kullanılarak altınla kaplanmıştır. Kullanılan elektron mikroskobu ve kaplama cihazı aşağıdaki şekilde verilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

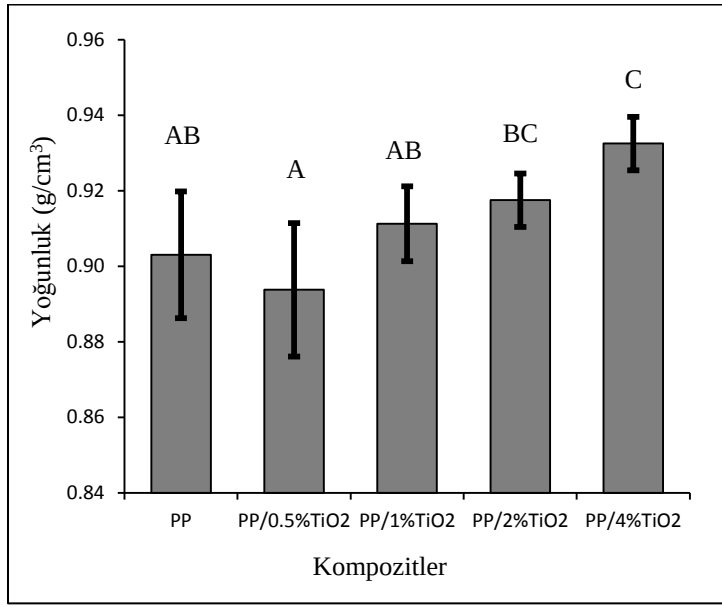
Çalışmamızda farklı nano-TiO₂ ile desteklenmiş Polipropilen (PP) kompozitlerin özellikleri araştırılmıştır. Şekil 4’de elde edilen kompozitlerin su alma özellikleri verilmiştir.



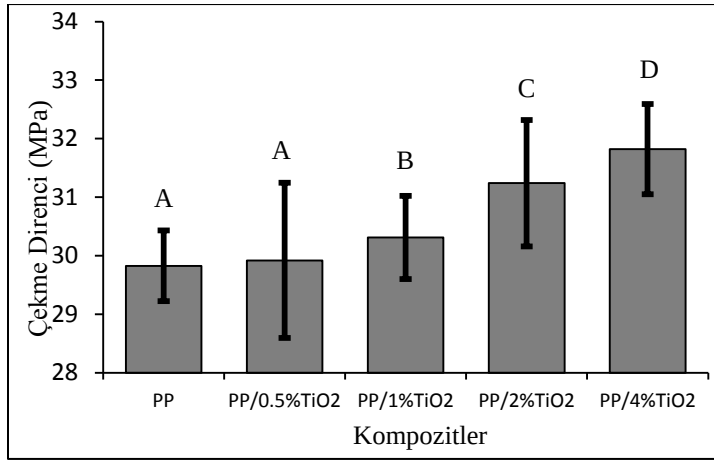
Şekil 4. Kompozitlerin su alma eğrileri.

Grafikte görüldüğü gibi yapılan su alma deneyine göre en az su alan kompozit % 0.5 oranında TiO₂ içeren kompozitlerdir. En çok su alan kompozit ise %2 oranında TiO₂ kullanılan örneklerde olduğu belirlenmiştir. Genellikle TiO₂ ilavesi PP kompozitlerinin su alma eğilimleri daha düşük olduğu belirlenmiştir. Ayrıca deney süresi artarken tüm kompozitlerin su alma eğilimlerinin yükseldiği bulunmuştur. Kompozitlerin genel olarak özelliklerini önemli seviyede etkileyen faktörlerden biride yoğunluktur. Üretilen kompozitlerin yoğunları belirlenerek, nano-TiO₂ ilavesinin kompozitler üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5’ de verilmiştir. Elde edilen kompozitlerin yoğunluğuna bakıldığında kontrol örneğinde yoğunluk değerleri 0,90 g/cm³ iken % 0,5 TiO₂ ilave edildiğinde kompozitlerin yoğunluğunun azaldığı görülmektedir. Fakat nano-TiO₂ miktarı yükseldikçe kompozit malzemelerin yoğunluğun da artışlar olduğu bulunmuştur.

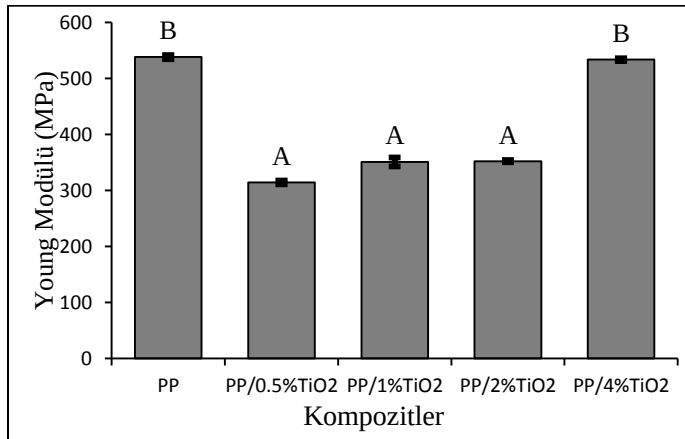
Kompozitlerin nano-TiO₂ ilavesi ile yoğunluğundaki değişimle beraber mekanik özelliklerinde de farklılıklar meydana gelmektedir. Çalışmada elde edilen kompozitlerin çekme direnci/çekmede elastikiyet modülleri (Young modülü), eğilme direnci/eğilmede elastikiyet modülleri ve çentikli şok dirençleri araştırılmış ve sonuçlar sırasıyla Şekil 6/7, Şekil 8/9 ve Şekil 10’ de verilmiştir. Kompozitlerin çekme direncine bakıldığında Nano-TiO₂ ilavesiyle arttığı belirlenmiştir. Sonuçlara göre en yüksek artış %4 partikül içeren kompozitlerde en az artış ise %0,5 partikül içeren kompozitlerde olduğu bulunmuştur. Çekmede elastikiyet (Young modül) bakıldığında genellikle partikül ilavesiyle düştüğü belirlenmiştir. Nano-TiO₂ partiküllerin çekme direncine olan pozitif etkisi; elastikiyet modülünde negatif hale geldiği söylenebilir. Elastikiyet modülündeki en fazla düşüş %0,5 partikül içeren kompozitlerde belirlenmiştir.



Şekil 5. Kompozitlerin Yoğunluk Değerleri.



Şekil 6. Çekme direnci değerleri.

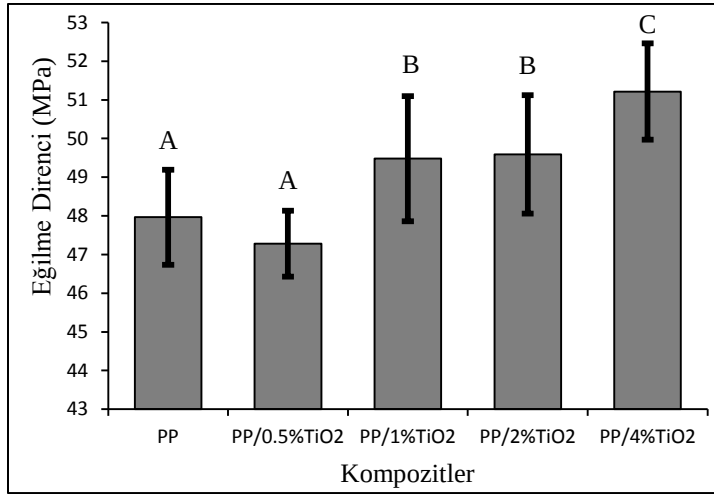


Şekil 7. Kompozitlerin Young Modülleri

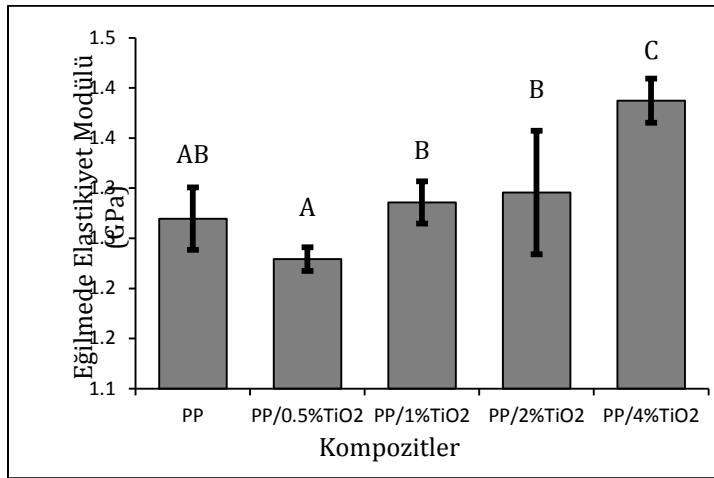
Kompozitlerin Eğilme direncine bakıldığında %0,5 nano-TiO₂ ilaveli kompozitler dışındaki kompozitlerin özellikleri yükselmiştir. En yüksek artış %0,5 TiO₂ partikül içeren kompozitlerde belirlenmiştir.

Kompozitlerin Elastikiyet Modülleri %0,5 nano-TiO₂ içeren kompozitlerde düştüğü bulunmuştur. % 1 ve 2 oranında partikül içeren kompozitlerde elastikiyet modülü değişmezken, % 4 partikül ilavesiyle kompozitlerin elastikiyet Modülleri yükselmiştir.

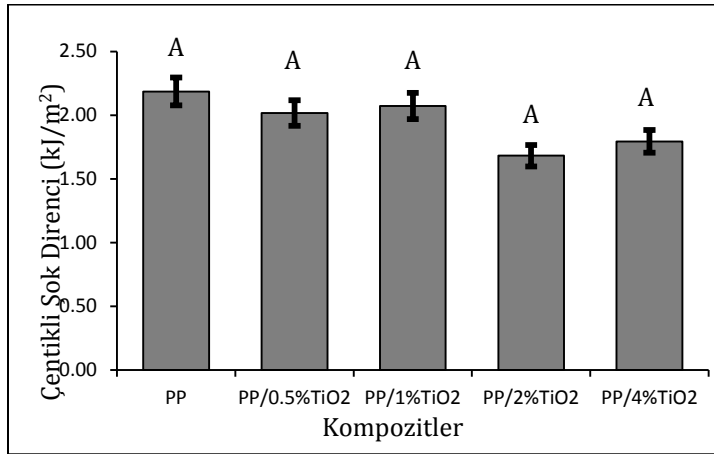
Çentikli şok direncinde en yüksek değer saf kompozitler için belirlenmiştir. Kompozitlere farklı oranlarda partikül ilavesiyle düştüğü bulunmuştur. Elde edilen kompozitlere ait morfolojik yapı aşağıda Şekil 11’de verilmiştir.



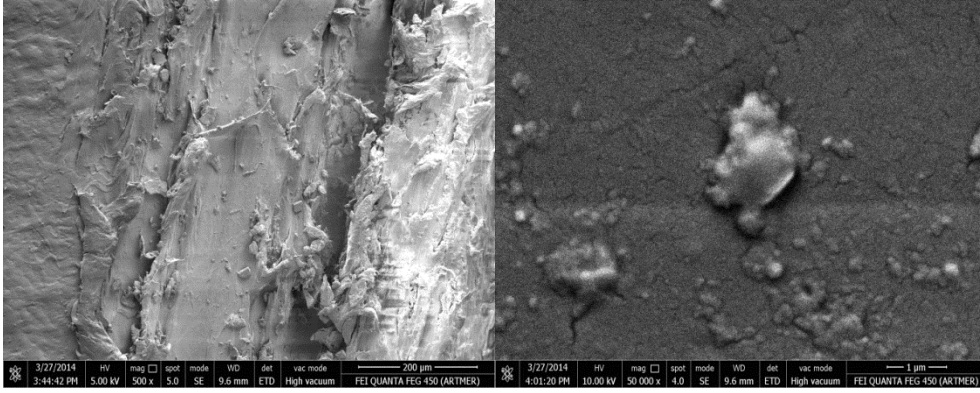
Şekil 8. Kompozitlerin Eğilme Dirençleri



Şekil 9. Eğilmede Elastikiyet Modülü Değerleri



Şekil 10. Kompozitlerin Çentikli Şok Direnci.



Şekil 11. Kompozitlerin morfolojik yapıları.

4. ÖNERİLER

Kompozitlerin; su alma, yoğunluk, çekme direnci, eğilme direnci, DTA, TGA özelliklerine bakıldığında nano-TiO₂ partiküllerin ilavesi pozitif etkilere sahip olduğu belirlenmiştir. Kompozitlerin hafif olması, rijitliği, yüksek mekanik özellikleri, yüksek ısı dayanımı gibi özelliklere sahip olması nedeniyle günümüzde bir çok alanda tercih edilmesi uygun olacağı söylenebilir. Günümüzde bu tip kompozitlerin paketlenme, kaplama ve diğer sektörlerde geniş kullanım alanına sahiptir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu tarafından verilen 2209/A Üniversite Öğrencileri Yurt İçi Araştırma Destek Programı tarafından desteklenmiştir. Ayrıca çalışmada örneklerin SEM analizlerinin gerçekleştirilmesinde kullanılan BAP2012 – 2 – 68 nolu projeye ve Bartın Üniversitesi'ne teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- F. Montezin, J.M. Lopez-Cuesta, A. Crespy, P. Georlette (1997). Flame retardant and mechanical properties of a copolymer PP/PE containing brominated compounds/antimony trioxide blends and magnesium hydroxide or talc. *Fire Mater.* 21: 245-252.
- Y. Kurokawa, Yashuda H, Kashiwagi M, Oya A (1997). Structure and properties of montmorillonite/polypropylene nanocomposites. *J. Mater Sci Lett.* 16 (20): 1670-1672.
- URL-1 (2014). <http://www.mmf.selcuk.edu.tr>, Antibakteriyel yüzey kaplamaların tanımı. 25 Nisan 2014.
- URL-2 (2014). <http://en.wikipedia.org>. Kaplamalar ve kullanım alanları. 25 Nisan 2014.
- URL-3 (2014). <http://www.inploid.com>. Kaplamalar ve özellikleri. 25 Nisan 2014.