

KALSİYUM KARBONAT MİNERAL DOLGU MADDESİNİN POLİPROPİLEN RANDOM KOPOLİMER BORU MALZEMESİNİN PERFORMANSINA ETKİSİ

Tülin ŞAHİN ve Şenol ŞAHİN

KO.Ü., Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü, KOCAELİ

ÖZET

Bu çalışmada, poliolefin grubu plastiklerden olan ve boru üretiminde kullanılan polipropilen random kopolimerin (PP-R) fiziksel ve mekanik özelliklerine kalsiyum karbonat (CaCO_3) mineral dolgu maddesinin etkisi çalışılmıştır. Enjeksiyon esnasında farklı oranında ilave edilen mineral dolgu maddesinin fiziksel ve mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir. Çekme, instrumente edilmiş Charpy çentik darbe ve Shore D sertlik deneylerinin yanında yoğunluk, erime akış indeksi, diferansiyel tarama kalorimetre deneyleri farklı oranlarda mineral dolgu maddesi ilave edilmiş deney numunelerine uygulanmıştır. Fiziksel ve mekanik özelliklerdeki değişiklikler farklı oranında ilave edilen mineral dolgu maddesi miktarına bağlı olarak açıklanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Polipropilen random kopolimer, kalsiyum karbonat, mekanik özellikler.

EFFECTS OF CALCIUM CARBONATE MINERAL FILLER ON THE PERFORMANCE OF PIPE GRADE POLYPROPYLENE RANDOM COPOLYMER

ABSTRACT

In this study, the effects of calcium carbonate (CaCO_3) filler on the physical and mechanical properties of polyolefin pipe grade polypropylene random copolymer are investigated. The filler is added at a pre-defined percent during the injection of the test samples. Tensile, instrumented Charpy impact and Shore D tests as well as density, melt flow index and differential scanning calorimeter tests are performed on test samples containing different amount of calcium carbonate filler. The variations in the physical and mechanical properties are investigated as function of the filler content.

Key words: Polypropylene random copolymer, calcium carbonate, mechanical properties.

1. GİRİŞ

Plastik malzemeler; havacılıktan otomotiv endüstrisine, tıptan tarımsal kullanıma, gıda sanayinden inşaat sektörüne kadar günlük yaşamın hemen her alanında kullanılmaktadır. Plastik malzemelerin Türkiye'deki kullanımını 40 kg/kişi olup bu rakam dünya ortalaması olan 25 kg/kişiye göre ileride ancak gelişmiş ülkelere göre ise az da olsa 3-5 kg/kişi gerisinde yer almaktadır. Bu sektörde gerçekleştirilen yıllık büyüme oranı %15'lerde olup bu ülke ortalamasının oldukça üzerindedir. Plastik kullanımı açısından kat edilen bu olumlu

gelişmeye karşılık ülke genelinde kullanılan plastik hammaddenin sadece %25'i Türkiye'de üretilmekte, geri kalanı ise ithal edilmektedir. Hammadde açısından bu dışa bağımlılık ülke ekonomisi için önemli bir döviz çıktısı anlamına gelmektedir [1].

Günümüzde, hammadde olarak petrol ve petrol ürünleri ile doğal gaz tercih edilirken bunlardan elde edilen monomerler, polimer malzeme üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Ancak, karbon (C) verebilen her türlü maddeden, taş kömürü ve linyit kömürünün yanında, ağaç ve bitkilerden, kireç taşından (CaCO_2) ve son olarak ta havadaki karbondioksitten (CO_2) polimer malzemeler üretmek için uygun teknolojiler bulunmuş ve kullanılabilir hale getirilmiştir. Bu teknolojilerin ne zaman kullanılacağı ise sadece maliyetlerle ilgili bir sorudur [2, 3]. Bu nedenle hammadde tükenmeyecek olan yegane malzeme grubu polimer malzemelerdir. Diğer taraftan plastiklerin *yaşam boyu dönüşüm* (Life Cycle Assessment - LCA) değerlerinin cam, demir, alüminyum, nikel gibi inorganik yapıdaki malzemelere göre düşük olması ve plastik atıkların geri dönüşüm işlemi ile ve enerji olarak değerlendirilebilir olması plastik malzemelerin diğer malzemelere göre doğada göreceli yani daha az kirlilik yaptığı çevreci gruplar tarafından da kabul görmeye başlamıştır [4].

Yüzyılımızın malzemesi olan plastik malzemeler [5] dünya petrolünün çok ufak bir kısmını (% 4) tüketmesine rağmen [6], petrokimyanın arz-talep durumu, plastik ürünlerin arz-talep durumunu doğrudan etkilerken dünya ham petrol fiyatları termoplastik ürünlere genellikle gecikmeli olarak ta olsa yansımaktadır [7]. Ülkemizdeki plastik sektörü girdi olarak kullandığı termoplastiklerin yaklaşık %70'lik kısmını yurt dışı pazarlardan sağlamaktadır. Ülkemize dışarıdan ithal edilen termoplastik hammadde fiyatlarında, dış tedarikçiler Petkim fiyatlarını dikkate alarak fiyat politikası uyguladıklarından gelişmiş ülkeler ile ülkemizdeki plastik firmaları arasında haksız bir rekabet yaşanmaktadır. 1999 yılı sonu itibariyle plastik ürünleri sanayii kapasitesi verilerinde boru profil kapasitemizin 906.094 ton/yıl ile toplamdaki payının %32.4 ile en büyük oranda olduğu göz önüne alınır ve Ülkemizdeki toplam 2000'in üzerindeki irili ufaklı firma arasından ancak %10-15 i Avrupa'daki birçok ülke ile rekabet edebilir düzeyde bulunduğu ve sektörün kullandığı plastik hammaddesinin yaklaşık %90'nının termoplastik olduğu düşünülürse yurt dışına transfer edilen dövizin büyüklüğü tahmin edilebilir [4].

Plastik hammaddeler çeşitli yöntemlerle ürünlere dönüştürülürken nihai ürünün gerek maliyetlerini azaltmak gerekse kalitesini iyileştirmek için şekillendirme esnasında ana plastiğe birtakım katkı ve dolgu maddeleri de ilave edilirler. PVC'den üretilen ürünlerde bu katkılar dünyada olduğu gibi ülkemizde de yıllardır kullanılmaktadır. Ancak insan sağlığının ön planda olduğu ürünlerde kullanılması ve kullanım sonrası imha edilmesi sırasında çevreye zarar vermesi ile ilgili sürekli tartışma konusu olan PVC'nin yerine farklı malzemelerin kullanılması konusunda çalışmalar gelişmiş ülkelerde hızla devam etmektedir. Poliolefin grubu plastiklerden olan PE ve PP malzemelerden üretilen ürünlerde de bu katkıların (CaCO_3 , talk ve baryum sülfat) kullanılabileceği [8] konusunda son yıllarda sürdürülen birtakım araştırmalar ve pilot uygulamalar olmakla birlikte ülkemizde bu konuda teknik bilgi birikimi ve herhangi bir uygulama söz konusu değildir. CaCO_3 türü katkıların poliolefin borularda kullanımı sayesinde plastik borular lehinde önemli bir kalite avantajı sağlanıp maliyetlerde kayda değer azalmalar ve dolayısıyla da ülke ekonomine ve ekolojiye katkı sağlanmış olacaktır.

Plastiklerin yaygın olarak kullanıldığı yerlerden olan boru iletim sistemlerinde PE ve PP gibi poliolefin grubu borular, ev ve enerji, kimya, çimento ve tarım gibi çeşitli iş kollarında basınçsız ve basınçlı, sıcak ve soğuk, temiz ve atık (pis) su ve sıvılarıyla diğer gaz ve katı

haldeki maddelerin iletilmesinde, dağıtılmasında ve atılmasında farklı türdeki boru iletim sistemlerinde çok yaygın olarak kullanılmakta ve bu kullanımı sürekli artmaktadır [2, 10].

Plastik boruların hem maliyetlerini düşürüp kalitelerini yükseltmek hem de kullanım alanlarını ve oranlarını genişletmek için ana polimer içine birtakım dolgu ve katkı maddeleri katılmaktadır [11, 12, 13, 14, 15]. Bu katkıların doğru ve uygun oranlarda kullanımı katkılarının yararını maksimize etmek için bir zorunluluktur. Bu dolguların önemlilerinden olan ve Ülkemizde de kaliteli ve zengin rezervleri bulunan CaCO₃ mineral dolgu maddesinin poliolefin grubu boru malzemelerinin performanslarına etkileri ve özellikle de poliolefin grubu boruların iç basınç performans özelliklerine etkileri konusunda ciddi bir çalışma yapılmamış olmasının yanında mineral dolgulu poliolefin grubu boruların regresyon eğrileri olarak ta bilinen Basınç-Sıcaklık-Zaman Eğrileri hala belirsizliğini korumaktadır.

Bu çalışma sayesinde CaCO₃ mineral dolgu maddesinin poliolefin grubu boru malzemelerinin performans özelliklerine etkisi konusunda hem konunun bilimsel bir şekilde deneysel araştırılması gerçekleştirilip mevcut parametreler (% hacim ve/veya % ağırlık oranında mineral dolgu maddesi miktarına bağlı olarak) ele alınmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Malzemeler

Çalışmada kullanılan temel polimer naturel renkte ve granül halde Borealis firması tarafından RA130E (polipropilen random kopolimer) ticari ismi ile üretilen PP-R kullanılmıştır. Önemli bazı fiziksel ve mekanik özellikleri konusunda, enjeksiyonla kalıplama yöntemiyle üretilen standart deney numunelerinden elde edilmiş üretici verileri Çizelge 1’de bir araya getirilmiştir.

Çizelge 1. PP-R boru malzemesinin fiziksel ve mekanik özelliklerine ait üretici verileri

	Test Metodu	Test Şartları	Birim Sistemi	RA130E Naturel
Çekme akma gerilmesi	ISO 527-2	50 mm/dak	MPa	25
Çekme akma uzaması	ISO 527-2	50 mm/dak	%	13.5
Çekme elastisite modülü	ISO 527	1 mm/dak	MPa	900
Charpy darbe (çentikli)	ISO 179	+23°C	kJ/m ²	20
Charpy darbe (çentikli)	ISO 179	-20°C	kJ/m ²	2
Sertlik	ISO 868	Shore D		60
Vicat yumuşama sıcaklığı	ISO 306	B (50 N)	oC	65
Yoğunluk	ISO1183		gr/cm ³	0.900

Polipropilen (PP) çok sayıda çeşitli tiplerde doğal ve sentetik dolgu maddesi kabul etmesine olanak veren iyi mekanik özellikleri ve işlenebilirliği ile bilinmektedir. Değişkenlik kabiliyeti aynı zamanda partikül şeklindeki dolgularla birlikte üretilmesine olanak sağlamıştır [11, 16]. Kısmi kristalli termoplastiklerin ve bunların katkılı olanlarının mekanik davranışları çok sayıdaki araştırmanın son yıllardaki konusu olmuştur. Bu malzemelerin şekil değiştirme karakteristiklerini anlamak üzere pek çok deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir [14].

Bu çalışmada katkı ve/veya dolgunun PP-R'nin mekanik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Katkı ve/veya dolgu maddesinden başka katkı ve/veya dolgu maddesi miktarının da malzemenin tüm mekanik özelliklerine etkisinin olduğu varsayılmıştır [12].

Katkının ve katkı miktarının PP-R 'nin mekanik özelliklerine etkisini tespit edebilmek için mineral dolgu maddesi olarak kalsiyum karbonat (CaCO_3) kullanılmıştır. Yerli olmayan üreticiler tarafından mamul olarak granül halde üretilen ve tüm poliolefin grubu için hazırlanmış olan CaCO_3 'ın temel bazı özellikleri Çizelge 2'de verilmiştir.

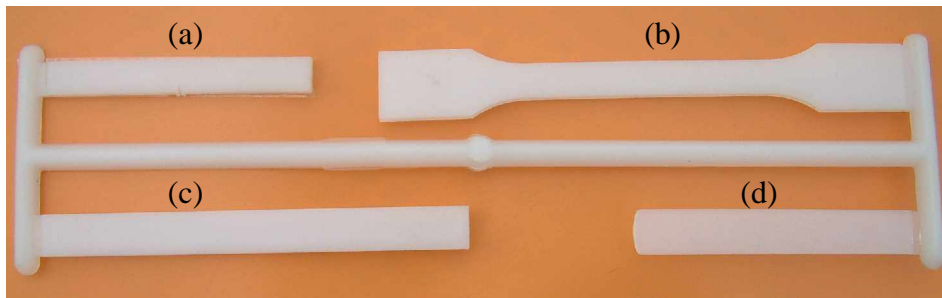
Çizelge 2. Çalışmada kullanılan kalsiyum karbonata (CaCO_3) ait bazı veriler

	Test Metodu	Test Şartları	Birim Sistemi	Mineral Madde
CaCO_3 oranı	-	-	%	98
Ortalama partikül çapı (D%50)	-	-	μm	2
En büyük partikül çapı (D%98) [TopCut]	-	-	μm	10
Yoğunluk	ISO787/1 0	-	g/ml	2.17
Erime akış indeksi	ISO 1133	230°C/2.16 kg 190°C/2.16 kg	g/10 dak	18 10
Parlaklık	DIN 53163	Ry, C/2°	%	85

2.2. Deney Numunesi Hazırlama

Bu çalışmada iki grup deney numunesi hazırlanmıştır. Birinci grup için naturel malzemeye enjeksiyon esnasında kalsiyum karbonat (CaCO_3) mineral dolgu maddesi hacimce %5, %10, %15, %20, %25, %30 ve %35 (ağırlıkça %11.26, %21,13 %29.85, %37.61, %44.56, %50.82 ve %56.49) miktarlarında ilave edilerek malzemenin katkılanması sağlanmıştır. İkinci grup için naturel malzeme (katkısız) kullanılarak enjeksiyonda Şekil 1'de görülen deney numunesi grubu elde edilmiştir.

Birinci ve ikinci grup deney numunelerinin hazırlanmasında teknik özellikleri Çizelge 3'te verilen ERAT FE130/95 Model Enjeksiyon Makinesi Çizelge 4'te verilen enjeksiyon ayarlarında ve kalıp soğutma suyu sıcaklıklarında kullanılmıştır.



Şekil 1. Enjeksiyonla üretilen deney numunesi grubu a) Charpy darbe, b) Çekme, c) Üç nokta eğme, d) Yanmazlık numunesi (numunelere ait kalınlıklar sırasıyla 4.0 mm., 4.0 mm., 4.0 mm., ve 1.0 mm)

Çizelge 3. ERAT FE130/95 model enjeksiyon makinesinin teknik özellikleri

Enjeksiyon Ünitesi	Birim Sistemi	Boyutları
Vida çapı	mm	45
Vida stroku	mm	140
Vida hızı	devir/dak	0-175
Eritme kapasitesi	kg/sa	17
Maksimum strok hacmi	cm ³	22
Spesifik enjeksiyon basıncı	kg/cm ²	772
Enjeksiyon meme dayanma kuvveti	ton	2.1
Mal itme kuvveti	kN	13
Isıtma gücü	kW	4.2
Isıtma bölgesi	bölge	3

Çizelge 4. Deney numunesi üretiminde kullanılan enjeksiyon ayarları ile soğutma suyu sıcaklıkları

Üretim Sıcaklık [°C]	Meme	1. Bölge	2. Bölge	3. Bölge
	200 ⁺⁵ ₀	200 ⁺⁵ ₀	205 ⁺⁵ ₀	210 ⁺⁵ ₀
Basıncı ve hızlar	Enjeksiyon n 100 bar	Ütüleme 70 bar	Enjeksiyon 2 m/s	Mal Alma 9 m/s
Zamanlar	Enjeksiyon n 11 s	Mengene Bekleme 3 s	Birim Bekleme 40 s	Ütüleme 10 s
Soğutma suyu [°C]	1 nolu Giriş 10 ⁺⁵ ₀	2 nolu Giriş 20 ⁺⁵ ₀	3 nolu Giriş 15 ⁺⁵ ₀	

3. KALSİYUM KARBONATIN (CaCO₃) ETKİSİ

3.1. Charpy Darbe Enerjisine Etkisi

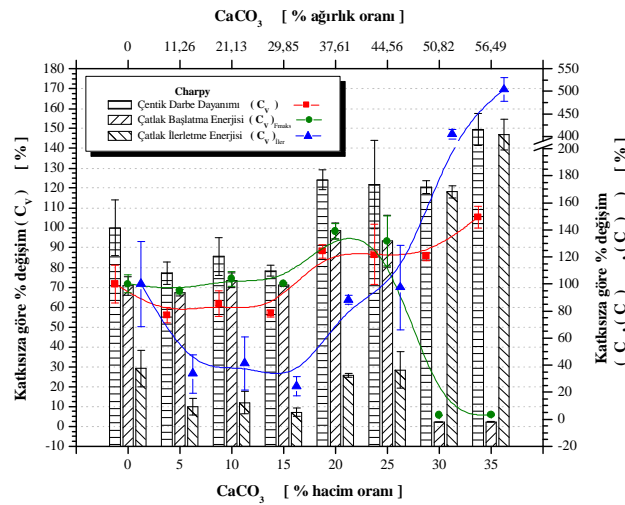
PP-R malzemelerin darbelere karşı davranışlarına kalsiyum karbonatın (CaCO₃) etkisini belirlemek üzere, Charpy numunelerine 22°C ± 1°C sıcaklık ve %50 ± 10 nem oranındaki ortamında ISO 179/1eU standardına uygun Charpy deneyleri uygulanmıştır. Deneyler çarpma hızı 2.53 m/s olan CEAST marka instrumante edilmiş Charpy darbe test cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Charpy deneyleri ile elde edilen kuvvet (F)-zaman (t)- ve kuvvet (F)-yol (x) diyagramlarından maksimum kuvvet (F_{Maks}) [N], maksimum enerjisi W [J] ve maksimum kuvvetteki enerji (W_{Fmaks}) [J] gibi malzeme büyüklükleri saptanmıştır. Her bir deneyden elde edilen enerji (W) değerleri denklem 1'de yerine konarak malzemelerin kJ/m² cinsinden Charpy Çentik darbe mukavemeti (C_v) hesaplanmıştır.

$$C_v = \frac{W}{h \cdot b \cdot \phi_c} \quad (1)$$

Burada; (C_V) Charpy çentik darbe mukavemeti [kJ/m^2], (W) Charpy darbe enerjisi [J], (h) numune kalınlığı [m], (b) numune genişliği [m] ve (ϕ_c) çentik numunesi geometrisine bağlı olarak Plati ve Williams [17] tarafından önerilen Charpy geometri düzeltme faktörüdür.

Deneylerden iki enerji türü elde edilmiştir. Biri maksimum kuvvete kadar olan enerji ki bu enerji Charpy çatlak başlatma enerjisi [$(C_V)_{F_{\max}}$] olarak düşünülebilir ve ikincisi ise konvansiyonel olarak Charpy darbe enerjisi olarak bilinen ve darbe boyunca harcanmış olan toplam enerjidir. Dolayısıyla bu iki enerji arasındaki fark ki, bu enerji maksimum kuvvetten sonra olan enerjidir Charpy çatlak ilerletme enerjisi [$(C_V)_{\text{iler}}$] olarak kabul edilebilir.

Her bir değer için kullanılan 5'er adet Charpy numunesinden elde edilen değerler Chauvenant kriterine göre istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve değişimler naturel (katkısız) Charpy numunesi baz alınarak % olarak grafikleştirilmiştir. Instrumente edilmiş Charpy darbe deneylerinden, $(C_V)_{F_{\max}}$ enerjisinin hacimce %20 CaCO_3 oranına kadar değişmediği buna karşın C_V ve $(C_V)_{\text{iler}}$ enerjilerinde artan CaCO_3 oranına bağlı olarak sırasıyla maksimum %20 ve %90'lık azalmaların meydana geldiği ve hacimce %20'den sonra CaCO_3 oranının artmasıyla C_V ve $(C_V)_{\text{iler}}$ enerjilerinde yaklaşık maksimum %40'lık bir artışın ve buna karşın $(C_V)_{F_{\max}}$ enerjisinde maksimum %95'lik bir azalmanın meydana geldiğini gösteren hacimce CaCO_3 oranına bağlı olarak Charpy darbe, çatlak başlatma ve çatlak ilerletme enerjileri değişimleri Şekil 2' de verilmiştir.



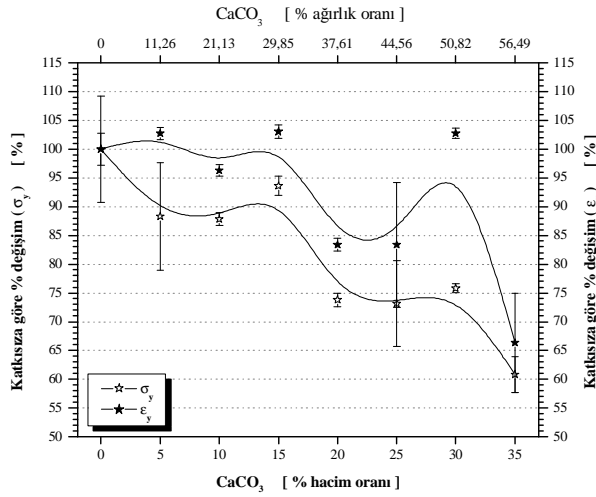
Şekil 2. Naturel PP-R malzemesine göre instrumente edilmiş Charpy darbe testinden elde edilen C_V - CaCO_3 miktarı, $(C_V)_{F_{\max}}$ - CaCO_3 miktarı ve $(C_V)_{\text{iler}}$ - CaCO_3 miktarı.

Şekil 2'den malzeme yapısının sünek yapıdan gevrek yapıya geçişin yaklaşık hacimce %20 CaCO_3 oranından sonra gerçekleştiğini göstermektedir. Bu sonuçlar pratikte üç nedenden dolayı önemlidir. Birincisi yaklaşık hacimce %20 CaCO_3 oranında PP-R boruların $(C_V)_{F_{\max}}$ 'nin azalmasına karşın hem C_V 'nin hem de $(C_V)_{\text{iler}}$ 'de artış göstermesi nedeniyle hem hammadde tasarrufu ikincisi hem de boruda var olan veya oluşan bir çatlakın büyümesinin engellenebilmesi sağlanabilirken, üçüncüsü ise boruların ağırlaşması nedeniyle lojistiğinin ve döşenmesinin daha kolay olmayacağını ortaya koymaktadır. Bu üç önemli nokta boruların CaCO_3 ile katkılandırılmasına dikkat çekmektedir.

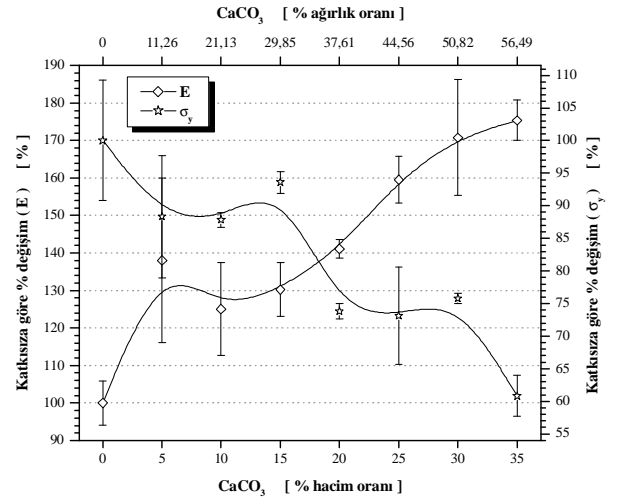
3.2. Çekme Özelliklerine Etkisi

Çekme deneylerinde, çekme numuneleri, TS 1398-2 veya ISO 527-2 standardında verilen 156mm.x10mm.x4 mm. boyutlarındaki Tip 1A çekme numunesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çekme numunesi, çekme cihazındaki çekme çenelerine, enjeksiyon girişi sabit çene tarafında olacak şekilde yerleştirilmiştir.

Çekme deneyi sonuçlarının, kullanılan çekme makinesi ve programına bağlı olarak belirli ölçüde farklılıklar gösterebildiğine dair sonuçlar bilinmektedir [18]. Çekme makinesi olarak kapasitesi 5 kN ve sistem kodu 4411 H 4240 olan çekme cihazı kullanılmıştır. Çekme makinesi, mekanik tahrikli olup düşey hareketi, her iki yanında bulunan vidalı sütunlar sayesinde gerçekleştirmektedir. Kuvvet ve uzunluk değişimlerini elektronik olarak algılayan ve ekstansometre (uzama ölçer) bağlantısı da bulunan cihazın, bir kablo ve soket vasıtasıyla, bilgisayarla irtibatı sağlanmıştır. Test programının çekme deneyi süresince farklı çekme hızı uygulanabilmesine imkan vermesinden yararlanılmıştır. Bu nedenle, genel olarak mekanik özelliklere etki eden parametrelerin tespitinde çekme hızı olarak 50 mm/dak kullanılmıştır. Deneyler $22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ sıcaklık ve $\%50 \pm 10$ nem oranındaki ortamda en az 5 deney numunesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. Naturel PP-R malzemesine göre Çekme testinden elde edilen σ_y - CaCO_3 miktarı ve ε_y - CaCO_3 miktarı



Şekil 4. Naturel PP-R malzemesine Çekme testinden elde edilen E - CaCO_3 miktarı ve σ_y - CaCO_3 miktarı

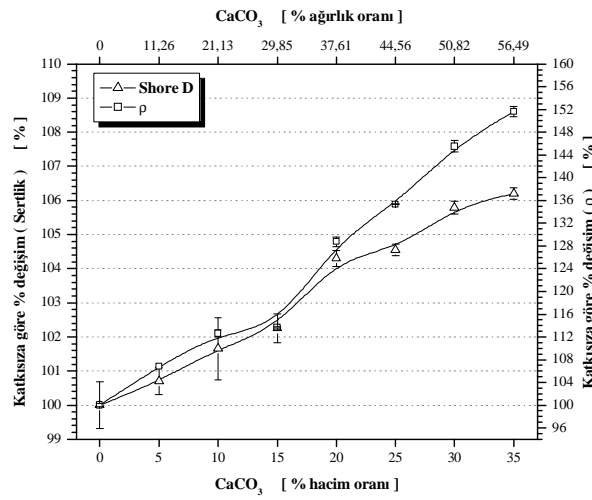
Farklı hacim oranlarında ilave edilen kalsiyum karbonatın (CaCO_3) akma gerilmesi (σ_y) ile yüzde akma uzamasına ($\% \varepsilon_y$) etkisi Şekil 3'te ve elastisite modülüne (E) etkisi ise Şekil 4'te verilmiştir. Şekil 3 akma gerilmesinin ve yüzde akma uzamasının hacimce ilave edilen CaCO_3 miktarına bağlı olarak lineer bir düşüş eğilimi gösterdiklerini, Şekil 4 ise elastisite modülünün hacimce ilave edilen CaCO_3 miktarına bağlı olarak kısmen lineer bir artma eğilimi içinde olduğunu göstermektedir.

Artan CaCO_3 miktarına bağlı olarak elastisite modülünün artma buna karşılık akma gerilmesinin de (σ_y) azalma eğilimi vermektedir. Öte yandan yüzde akma uzamasının ($\% \varepsilon_y$) ise CaCO_3 miktarına bağlı olarak azalma eğilimi gösterdiğini veren sonuçlar daha önce yapılmış olan çalışmalarda [12] mevcuttur. Bu nedenle Şekil 3 ve Şekil 4 birlikte değerlendirildiğinde ana polimer ile CaCO_3 partikülleri arasında iyi bir yapışma oluşmadığı düşünülebilir [11]. Çünkü elastisite modülü (E) değerlerinin alındığı şekil değiştirme hızı (1

mm/dak.) ve şekil değiştirme miktarı çok küçük iken akma gerilmesi (σ_y) ile yüzde akma uzaması ($\% \epsilon_y$) değerlerinin alındığı şekil değiştirme miktarı yüksektir.

3.3. Sertlik Özelliklerine Etkisi

PP-R deney numunelerinin CaCO_3 miktarına bağlı olarak Shore D sertlik değerlerinin değişimi CaCO_3 miktarına bağlı olarak yoğunluğun (ρ) değişimi ile birlikte Şekil 5’de verilmiştir. Shore D sertlik numunesi olarak enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş olan üç nokta eğme numunesi kullanılmış olup boyutları 12 mm. x 124 mm. x 4 mm.’dir. Beklendiği üzere malzeme de, çekme testinde elde edilen sonuçlarla uyum içinde artan CaCO_3 miktarı ile Shore D sertlik değerinin de arttığı görülmektedir.



Şekil 5. Naturel PP-R malzemesine göre Sertlik testinden elde edilen Shore D - CaCO_3 miktarı ve ρ - CaCO_3 miktarı

3.4. Fiziksel ve Isıl Özelliklerine Etkisi

PP-R deney numunelerinin CaCO_3 miktarına bağlı olarak erime akış indeksi (EAI) ile yoğunluk (ρ) değerlerinin değişimleri Şekil 6’de verilmiştir.

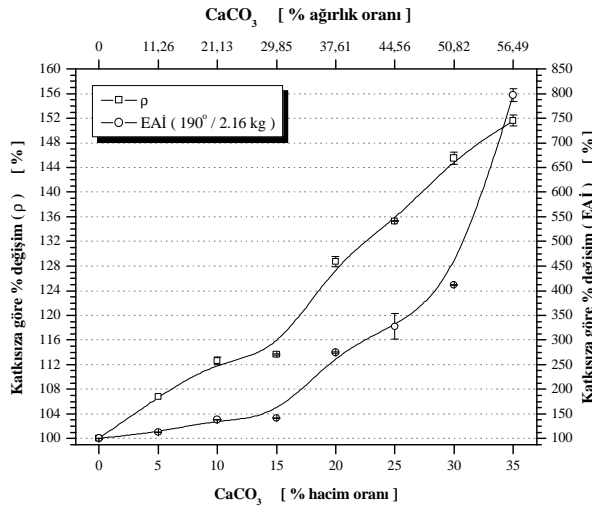
Erime akış indeksi (EAI) numunesi olarak enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş olan üç nokta eğme numuneleri olup boyutları 12 mm. x 124 mm. x 4 mm.’dir. EAI deneyi, TS 1323 ve ISO 1333 standartları dikkate alınarak, Zwick 4105 erime akış indeksi deney cihazı kullanılarak yapılmıştır. PP-R malzemeler için deneyler 190°C ve 2.16 kg yükte gerçekleştirilmiştir. 20 mm. ön ısıtma batma derinliği, 116 mm. hurda alma mesafesinden sonra 240 s. aralıklarındaki bekleme sürelerinde üç adet numune alınarak ölçülmüş ve değerler g/10dak olarak ifade edilmiştir.

Bu deney, özellikle plastik hammaddesi üreten ve işleyen firmaların, üretimlerinin aynı kalitede olmasını kontrol edebilmeleri açısından çok faydalı olup plastiğin erimiş haldeki viskozitesinin ölçülmesinde kullanılmaktadır. EAI deneyi, polimerin bozulma tipini (zincir kopması, çapraz bağlama gibi) ve bozulmanın genişlemesini karakterize etmek için kullanılan basit ama uygun bir metottur. EAI polimerlerin molekül ağırlığının tersi ile ilişkilidir ve erimiş polimerin akış karakteristiklerini gösterir. Genel bir kural olarak, akmaya direnci daha

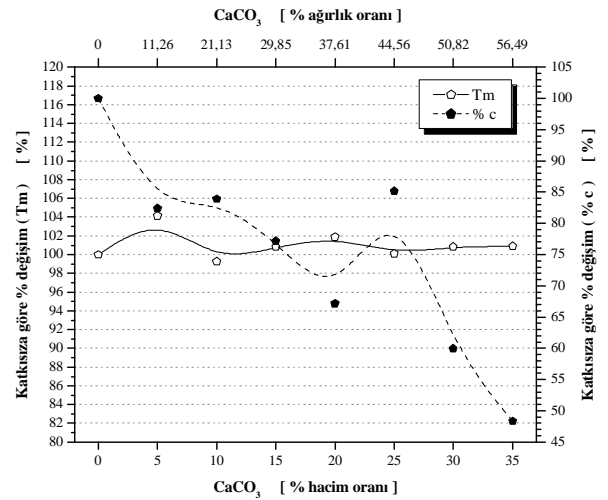
fazla olan plastiğin (küçük EAI) molekül ağırlığı; direnci daha küçük olana (yüksek EAI) göre daha fazladır [19].

Şekil 6 artan CaCO₃ miktarına bağlı olarak PP-R numunelerinin hem EAI'lerinin, hacimce %5'e kadar kısmi sabitlik dışında, hem de yoğunluklarının kısmen orantılı olarak arttıklarını göstermektedir. Artan CaCO₃ miktarı ile EAI artması kalıp boşluklarının daha düşük enerji ile daha iyi doldurulmasına olanak sağlarken, yoğunluğun artması elde edilen mamulün ağırlaşmasına ve buna bağlı olarak ta örneğin nakliye masraflarının artmasına neden olabilmektedir.

Diferansiyel tarama kalorimetre (Differential Scanning Calorimeter-DSC) deneyleri için TS 2249 ve ISO 3146 standartları dikkate alınmıştır. Deneylerde, 10 mg. ağırlığındaki deney numuneleri kullanılmıştır. Bu numuneler, homojen bir ölçüm elde etmek için enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş olan üç nokta eğme numunelerinin enjeksiyon girişine en uzak kenarından kesilerek elde edilmiştir. DSC deneylerinde, Rheometric Scientific Polymer Laboratories cihazı kullanılmıştır. Thermal Sciences Division Plus V U5.40 yazılım programı ile desteklenen cihazın basınç odasında bulunan iki alüminyum keseciklerinden birine konulan deney numunesinin, diğerine bulunan karşılaştırma numunesine bağlı olarak odanın endotermik olarak ısıtılmasıyla erime davranışı gözlenmiştir.



Şekil 6. Naturel PP-R malzemesine göre ρ - CaCO₃ miktarı ve EAI - CaCO₃ miktarı



Şekil 7. Naturel PP-R malzemesine göre T_m - CaCO₃ miktarı ve %c - CaCO₃ miktarı

Şekil 7 PP-R deney numunelerinin CaCO₃ miktarına bağlı olarak kristalin erime sıcaklığı (T_m) ile kristalleşme derecesi (%c) değerlerinin değişimlerini göstermektedir.

Deneyler 10 ml/dak hızındaki azot gazı atmosferinde 10°C/dak'lık ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Erime grafiklerinden PP-R malzemelerin, kristalin erime sıcaklığı (T_m) ve kristalin erime enerjisi (entalpisi, ΔH_{sc}) değerleri okunmuştur. Ayrıca tamam (%100) kristalin PP-R malzemesinin ısıl füzyon (entalpi) değeri ΔH_c kullanılarak PP-R malzemelerin kristalleşme dereceleri (c) hesaplanmıştır. PP-R malzemelerin kristalleşme dereceleri (c) hesaplanırken denklem 2 kullanılmıştır [3, 9].

$$c = \frac{\Delta H_{sc}}{\Delta H_c} \cdot 100 \quad (2)$$

Burada; ΔH_c : %100 kristalin polimer malzemenin erime entalpisi (kJ/kg), ΔH_{sc} : kısmi kristalin malzemenin erime entalpisi (kJ/kg) ve c : malzemenin kristalleşme derecesi (%) olarak göz önüne alınmıştır.

Malzemelerin mikro yapısal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan DSC deneyleri ile PP-R malzemelerin mekanik özelliklerindeki değişimlerin kristalleşme derecesini nasıl etkilediğini incelemek ve ortaya koymak amacıyla yapılmıştır.

Şekil 7 artan CaCO_3 miktarına bağlı olarak PP-R numunelerinin T_m 'lerinin belirli bir bant içinde sabit kalmasına karşın % c 'lerinin hacimce %5 ila %10 ile aralığında kısmi sabitlik göstermesinin dışında % c 'lerinin kısmen orantılı olarak azaldığını göstermektedir.

4.SONUÇLAR

Bu çalışmada kalsiyum karbonat (CaCO_3) mineral dolgu maddesinin polipropilen random kopolimer (PP-R) plastik boru malzemesinin performansına etkisi incelenmiştir. Sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenebilir;

- 1- Plastik boru imalatında kullanılan polipropilene CaCO_3 ilavesi, malzemenin birim fiyatını azaltırken bazı mekanik özelliklerde olumlu, bazı özelliklere ise olumsuz yönde etki etmiştir.
- 2- Hacimce %15'in üzerindeki CaCO_3 ilavesi çentik darbe dayanımına önemli bir etki yapmamıştır.
- 3- Artan CaCO_3 ile malzemenin akma mukavemeti ve akma uzaması lineer olarak azalmıştır.
- 4- Malzemenin elastik modülü CaCO_3 içeriği arttıkça daha belirgin olarak artmakta. Elastik modüldeki bu artış yerden döşemeli ısıtma sistemlerinde ve bilhassa toprak altında çalışan ve üzerindeki yük dolayısı ile ovalleşmeye maruz kalan polipropilen atık su ve drenaj boru hatları için olumlu bir katkıdır. Böylece CaCO_3 katkısı sayesinde bir taraftan borunun birim maliyeti azaltılırken diğer taraftan da elastik modüldeki artış dolayısı ile elde edilen daha rijit bir borunun yük altındaki ovalleşmesi azaltılmaktadır.

5. KAYNAKLAR

- 1 YAYLA, P., "Günümüzde ve Gelecekte Plastik Borular", *PAGEV Plastik Araştırma Geliştirme ve İnceleme Dergisi*, Yıl 12, Sayı 61, Mart-Nisan 2002, s. 70-73
- 2 YAYLA, P. ve ŞAHİN, Ş., "Plastik Boruların Sıhhi Tesisat ve Isıtma Sistemlerinde Kullanımı", *PAGEV Plastik Araştırma Geliştirme ve İnceleme Dergisi*, Yıl 12, Sayı 64, Eylül-Ekim 2002, s. 100-105
- 3 MENGES, G., *Werkstoffkunde Kunststoffe*, 4. Auflage, Carl Hanser Verlag, ISBN 3-446-19600-5, München, 1998.
- 4 DPT, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Plastik Ürünleri Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu, <http://ekutup.dpt.gov.tr/imalatsa/plastik/oik563.pdf>.
- 5 MÜLLER, A., 1995. "Zur Lage der Westeuropäischen Kunststoffindustrie", *Kunststoffe* 85. 10. 1504-1512.
- 6 KILAVUZ, İ. ve Yayla, P., "Plastikler Sürdürülebilir Bir Gelecek İçin İş Başında " Çev. APME, *PAGEV Plastik Araştırma Geliştirme ve İnceleme Dergisi*, Yıl 14, Sayı 74, Mayıs-Haziran 2004, s. 56-65
- 7 ÇETİNKAYA, M., *PAGEV Plastik Araştırma Geliştirme ve İnceleme Dergisi*, Ocak-Şubat, 98-103, 2001.
- 8 MICKLEY, R., "Use of fillers in pipe extrusion", BATTENFELD.

- 9 YAYLA, P. ve ŞAHİN, Ş., "Polipropilen Random Kopolimerin Yaşlanması (Depolanması) ile Fiziksel ve Mekanik Özelliklerinde Meydana Gelen Değişimler ", *PAGEV Plastik Araştırma Geliştirme ve İnceleme Dergisi*, Yıl 13, Sayı 70, Eylül- Ekim 2003, s. 124-133
- 10 BRESSER, R., "PP Pipe Systems for Plumbing, Heating and Industrial Applications", 2001.
- 11 LEONG, Y.W., MOHD.ISHAK, Z.A., ARIFFIN, A., *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 3327-3336, 2004.
- 12 LEONG, Y.W., ABU BAKAR, M.B., MOHD.ISHAK, Z.A., ARIFFIN, A., PUKANSZKY, B., *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 3315-3326, 2004.
- 13 ZHOU, Y. and MALLICK, P.K., *Polymer Engineering and Science*, 42, 72, 2002.
- 14 ZHOU, Y. and MALLICK, P.K., *Polymer Engineering and Science*, 42, 12, 2002.
- 15 WAH, C.A., CHOONG, L.Y., NEON, G.S., *European Polymer Journal*, 36, 789-8001, 2000.
- 16 HADAL, R.S., DASARI, A., ROHRMANN, J., MISRA, R.D.K., *Materials Science and Engineering A*, 372, 1-2, 296-315, 2004.
- 17 PLATI, E., E. and WILLIAMS, J., G., *Polymer Engineering and Science*, 15, 470, 1975.
- 18 BREUER, H., DUPP, G., JANTZ, R., WÜBKEN, G., TIBA, M., H., and TÜLLMANN, R., *Campus vor weltweiter Verbreitung Teil 1: Stand der internationalen Normung, Kunststoffe* 84, 7, 1994.
- 19 SAVAŞCI, Ö. T., UYANIK, N. ve AKOVALI, G., *Ana Hatları İle Plastikler ve Plastik Teknolojisi*, 2. Baskı, PAGEV Yayınları, ISBN 975-6816-02-8, İstanbul, 2002.