

KALSİYUM KARBONAT KATKILI POLİPROPİLEN RANDOM KOPOLİMER MALZEMENİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNE SOĞUK ÇEKMENİN ETKİSİ

Şenol ŞAHİN, Tülin ŞAHİN

Kocaeli Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 41040, İzmit/Türkiye

ÖZET

Soğuk şekil verme işlemi termoplastik malzemelerde moleküler yönelmenin derecesini belirleyen bir olaydır. Soğuk şekillendirme, çekme suretiyle bir numunenin yatay kesit alanının azaltılmasıdır. Camı geçiş sıcaklığının veya erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta, soğuk şekil verme olayı hem amorf hem de yarı kristalli polimerlere uygulanabilir.

Katı fazdaki çubuk, iplik, boru, levha gibi polimer malzemeler çekme gerilmesiyle yönlendirilerek belli bir miktarda plastik deformasyona uğratılmasıyla mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi mümkün olmaktadır. Yönelme sonucunda elde edilen sertlik ve mukavemet artışının derecesi yaklaşık olarak deformasyonun derecesine, dolayısıyla da moleküler zincirlerin yönelme miktarına bağlıdır. Uygulanan gerilmenin yönüne bağlı olarak polimer zincirlerinin düzene girme derecesi uygulanan çekme gerilmesinin bir fonksiyonudur.

Bu çalışmada, soğuk çekmenin farklı oranlardaki kalsiyum karbonat katkı polipropilen random kopolimer malzemenin mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Oda sıcaklığında yapılan soğuk çekme ile yönlendirilmiş mekanik özelliklerindeki değişimler çentik darbe ve çekme deneyi ile incelenmiştir.

Sonuçlar yönelme ve katkı maddesinin değişen oranlarının malzemenin özelliklerini etkilediğini göstermiştir. Bu değişimin dikkate alınarak malzemenin maruz kalacağı servis şartları süresince göstereceği performans düşünülerek tasarımların yapılması gerektiği vurgulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Polipropilen Random Kopolimer, kalsiyum karbonat, Soğuk çekme, Mekanik özellikler,

EFFECT OF COLD DRAWING ON MECHANICAL PROPERTIES OF CALCIUM CARBONATE FILLED POLYPROPYLENE RANDOM COPOYMER

ABSTRACT

Degree of molecular orientation is determined by cold drawing process in thermoplastic materials. Cold drawing is decrease of a sample's horizontal cross-section area. Cold drawing can be used to under glass transition temperature or melting temperature.

Polymeric materials are deformed in plastically region which are orientated by tensile stress in the event of mechanical properties are improved on polymeric materials to shaped form of bar, thread, pipe, slab. Improving of hardness and strength is owing to orientations which depend on deformed degree so amount of molecular orientation. Orientation degree of polymeric chains is a function about line of thought strength.

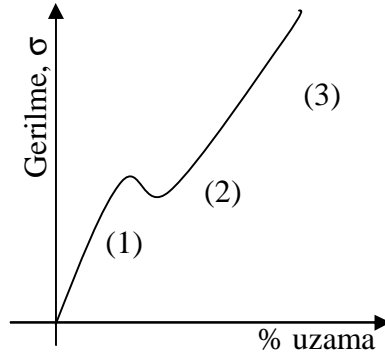
In this study, influences of cold drawing on mechanical properties investigation on polypropylene random copolymer (PP-R) with different rate of calcium carbonate. Orientated with cold drawing at room temperature samples performed with notched impact for determination of mechanical changing.

Results point out that orientation and addition rates influence of mechanical properties. It is emphasized that by considering these changing, the design of the products has to be re-analyzed estimating the service life and service conditions of product.

Keywords: Polypropylene Random Copolymer, Calcium Carbonate, Cold Drawing, Mechanical properties

1. GİRİŞ

Gelişmiş ülkelerde 1970’li yılların sonlarından itibaren yaygınlaşarak sıcak ve soğuk su tesisatlarında kullanılan plastik boru sistemleri, diğer malzemelerin yanı sıra son 15 yıldan daha fazla bir süreden beri PP-R malzemeden de üretilmektedir. Avrupa’da kullanılan boru tesisatı sistemlerinin toplam miktarı 1988 yılından 1998 yılına kadar iki katına çıkarken, Almanya’da plastik borular, metal esaslı boruların egemenliğine son vermişlerdir (Bresser and Sallaberger 2001, Lind 1995).



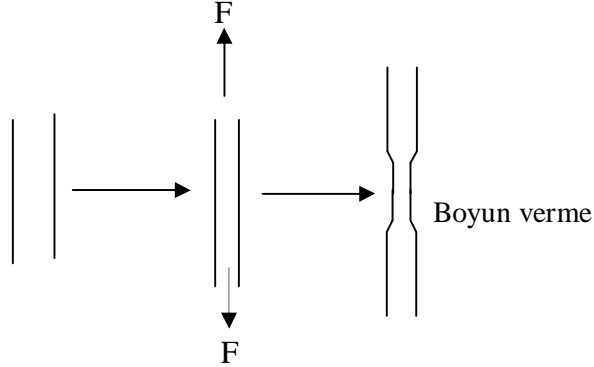
Şekil 1. Soğuk şekillendirme yapılmış bir polimerin gerilme uzama diyagramı

Yerden ısıtma sistemlerinde, yüksek sıcaklıklara dayanıklılığı ile kendisini ispatlamış ve bu nedenle piyasaya çıkarılmış olan PE-X borular, kendilerini ispatlamış PP ve poliolefin grubundan olan diğer malzeme polibütadien (PB) kullanılmıştır. PE-X, PP ve PB plastik boru sistemleri doğal olarak aynı anda içme suyu sistemlerinde de devreye sokulmuştur. Hafiflikleri, taşınma kolaylıkları, izolasyon gerektirmemeleri, kolay döşeme tekniği, montajın firesiz ve çok hızlı yapılabilmesi, korozyona dayanıklılıkları, içme suyunun tadını bozmadan taşıyabilmeleri ve uzun ömürlü olmaları gibi avantajlı özellikleri malzemelerin başarılarında çok büyük etken olmuştur (Yayla 2002, Bresser 2001, Schöpf and Schneider 1997, Martin 1997, Ant et al 1997, Schüssler 1996, Janson 1995, Akar 1994).

Soğuk şekil verme işlemi termoplastik malzemelerde moleküler yönlenmenin derecesini belirleyen önemli bir olaydır. Soğuk şekillendirme, çekme suretiyle bir numunenin yatay kesit alanının azaltılmasıdır. Plastik deformasyon bu noktada yoğunlaşır ve buna boyun verme denir. Soğuk şekillendirme işlemi Şekil 1’teki gerilme uzama diyagramı ile açıklanabilir. Bu eğri üç

bölge ile tanımlanabilir: 1. bölgede %uzama gerilmeye karşı lineerdir, 2. bölgede gerilme azalır, 3. bölgede ise daha yüksek bir gerilmenin olduğu sertleşme uzaması meydana gelir (IRC).

Gerilmenin aşırı yoğun olduğu bir noktada boyun verme (Şekil 2) meydana gelebilir. Hem yavaşça küçülen yatay kesit alanından dolayı hem de hacimdeki bir noktada daha düşük uygulanan yükten dolayı meydana gelen akmanın sonucunda özelliklerde bölgesel olarak değişimler vardır. Başlangıcı takiben modülün düşük olduğu bu bölgede deformasyon devam eder. Soğuk çekme limiti sıcaklığa bağlıdır. Doğal çekme oranına ulaşıldığı zaman gerçek rijitlik artar, deformasyon dengelenir ve boyun verme bu bölgenin dışına hareket eder.



Şekil 2. Şematik olarak sünek bir malzemede boyun verme olayı

Camsı geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta veya erime sıcaklığının altında, soğuk şekil verme olayı hem amorf hem de yarı kristalli polimerlere uygulanabilir. Soğuk şekil verme amorf polimerlerde uzun zincir moleküllerinin tekrar düzenlenmesi olarak da ifade edilir. Yarı kristalli polimerlerin morfolojik değişimleri soğuk şekil verme neticesi çok karmaşık hale gelir.

Genellikle malzemeye artan yük uygulanarak çekme testi yapılır. Bu metot, polimerlere özel sebeplere ihtiyaç duyulduğunda uygulanır. Çünkü yükün uygulanması ile malzeme uzaması arasındaki gecikmeden dolayı malzeme sürünür. Bu yüzden, gecikme uniform değilse malzemede lineer olmayan aşırı düzensizlik gözlenir (CRAWFORD 1987).

Çekme işleminin erime sıcaklığına çok yakın sıcaklıklarda veya çok düşük sıcaklıklarda yapılması uygun değildir. Çok düşük sıcaklıklarda yüksek çekme gerilmelerine gerek duyulmaktadır. Bununla beraber ergime sıcaklığına yakın sıcaklıklarda yapılan çekmelerde molekül zincirinin çekme esnasında ve sonrasında yüksek sıcaklıktan dolayı oldukça oynak olması kopma olmadan yüksek deformasyon derecelerine ulaşmasını mümkün kılmasına rağmen bu akma şeklindeki çekme ile malzeme özellikleri katı fazla karşılaştırıldığında fazla bir şekilde değişmez. Polietilen (PE), polikarbonat (PC) ve polipropilen (PP) içeren birçok polimer oda sıcaklığında çekilebilir ve bu sayede gerilme ve rijitliğin artmasına sebep olur. Genelde, çekme ile yönlendirme sentetik fiberlerin özelliklerini artırmak için kullanılmaktadır (SCHEIRS 2000).

Termal yaşlanma, malzemelerin ısı etkisinde kimyasal ve fiziksel özelliklerinin değişmesidir. Termal yaşlanmanın hangi koşullarda gerçekleştiği ve tecrübeleri tasarım mühendisleri için önemlidir. Termal yaşlanma etkisinin malzeme özelliklerine etkisinin bilinmesi, malzemenin ısı etkisiyle ömrünün ne kadar olacağı gibi sorunlar tasarım mühendislerinin her zaman üzerinde durdukları konulardır. Termal yaşlandırma yüksek sıcaklıklarda kütle kayıpları için

tersinmez bir olaydır. Sarılmış çekirdekdeki bazı değişiklikler, zaman, oda sıcaklığı, hava akışı, çekirdek hacmi ve şekli gibi bazı değerlerin fonksiyonudur.

Bu çalışmada, yarı kristalli malzemelerde soğuk çekme sonucu meydana gelen yönlendirmenin mekanik özelliklere etkisi araştırılmak istenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Malzemeler

Araştırma için polipropilen random kopolimer (PP-R) malzemeleri kullanılmıştır. Polipropilenin (PP) özel türü olan polipropilen random kopolimer boru üretiminde hammadde olarak kullanılan granül şeklinde elde edilmiştir. %5, %15 ve %30 olmak üzere üç değişik oranda kalsiyum karbonat katkı maddesi özel olarak harmanlanarak enjeksiyon kalıbında kalıplanmıştır.

2.2. Deney Numunesi Üretimi

Granül haldeki PP-R maddeler, TSE'nin TS 1149 (1978) numaralı standardı dikkate alınarak, enjeksiyon kalıplama yöntemiyle ilgili deneylere ait standart deney numunelerinde üretilmiştir. Bursa'da yerleşik EMAŞ Plastik Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi bünyesinde bulunan ERAT FE130/95 model enjeksiyon makinesi kullanılmıştır.

2.3. Deney Şartları ve Deney Makineleri

Bu çalışmanın amacı, soğuk çekilmiş polipropilen random kopolimer malzemenin mekanik özelliklerindeki değişimi incelemektir. Çekme numunelerine 1mm/dk hız ile laboratuvar şartlarında çekme uygulandı ve çekme sonrası numuneler $0^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki suda bekletilmiştir.

Soğuk çekilmemiş çekme numuneleri çekme kalıplarına yerleştirilerek fırın içinde 100°C sıcaklıklarda 2 saat yönlendirme öncesi bekletilmiştir.

Soğuk çekme sonrası PP-R malzemelerin mekanik özellikleri, malzemelere uygulanan çekme ve Charpy çentik darbe deneyleri ile belirlenmiştir. Sıcaklık ve nem oranı belirtilmeyen diğer tüm deneyler $22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ sıcaklık ve $\%50 \pm 10$ nem oranındaki deney şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Her bir deneyden elde edilen değerler, TS 2629 (1977) numaralı standart göz önünde bulundurularak, Chauvenet Kriterine (Holman 1994) göre istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve ortalama değerleri kullanılarak karşılaştırmalı diyagramları çizilmiştir.

2.3.1 Çekme Numunesi ve Çekme Deneyi

Çekme deneylerinde, enjeksiyon kalıplama ve makine ile işlenerek üretilmiş bütün çekme numuneleri, TS 1398-2 (1997) veya ISO 527-2 (1993), standardında çekme cihazındaki çekme çenelerine, enjeksiyon girişi sabit çene tarafında olacak şekilde yerleştirilmiştir.

Çekme deneyi, polimerlerin tek eksenli ve 1 mm/s sabit hızda çekme numunesinin kopmasına kadar ki gerilme-uzama davranışının incelenmesine ve bu sayede incelenen malzemenin Hook doğrusunun artmasıyla elastisite modülü (E), akma gerilmesi (σ_y) ve akma uzaması (ϵ_y) gibi farklı tanım değerlerinin elde edilmesi için uygulanır.

2.3.2 Charpy Numunesi ve Charpy Deneyi

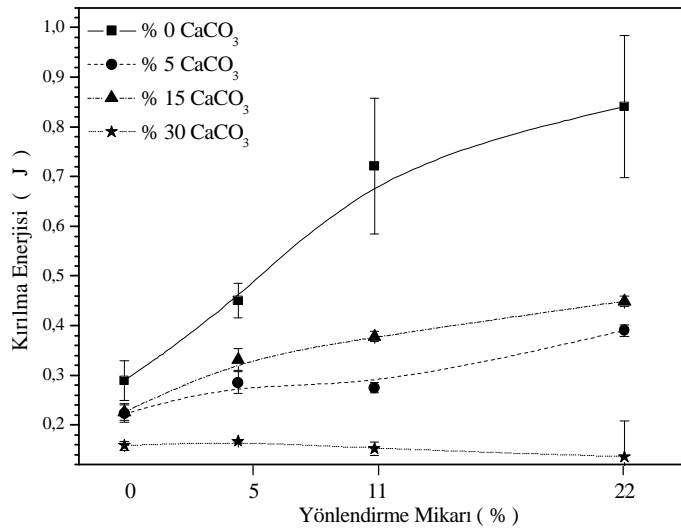
Charpy numunelerine $22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ sıcaklık ve $\%50 \pm 10$ nem oranındaki ortamında ISO 179/1eU standardına uygun Charpy deneyleri uygulanmıştır. Deneyler çarpma hızı 2.53 m/s olan CEAST marka instrumante edilmiş Charpy darbe test cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Charpy deneyleri ile elde edilen kuvvet (F)-zaman (t)-ve kuvvet (F)-yol (x) diyagramlarından maksimum kuvvet (F_{Maks}) [N], Kırılma enerjisi C_v [J], maksimum kuvvetteki enerji ($C_{v_{\text{Fmaks}}}$) [J] (Charpy çatlak başlatma enerjisi) ve kırılıncaya kadar ki enerjisi ($C_{v_{\text{ileri}}}$) [J] (Çatlak ilerletme enerjisi) büyüklükleri saptanmıştır.

2.3.3 Sertlik Deneyi

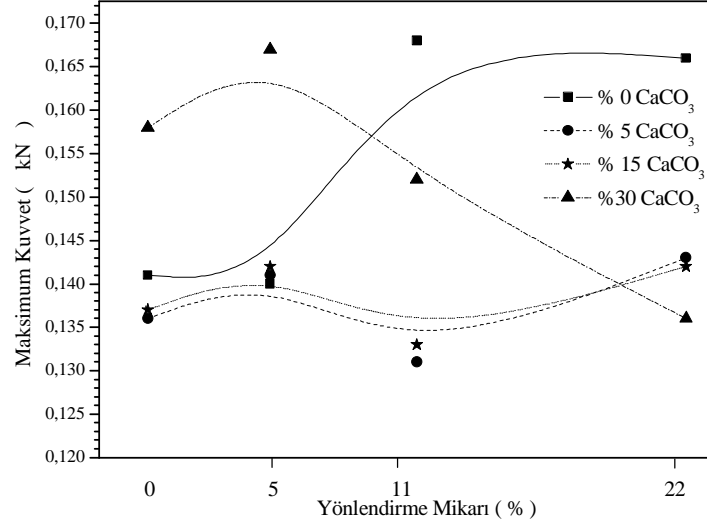
Sertlik deneylerinde, enjeksiyon kalıplama ile işlenerek elde edilmiş ve soğuk çekme uygulanmış çekme numuneleri üzerinde sertlik ölçümleri yapılmıştır. TS 1181 (1999) [12] standardı göz önünde tutularak gerçekleştirilen sertlik deneyleri analog tip D (Shore D) sertlik cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Tutarlı bir sertlik ölçümü değeri elde etmek ve doğru sonuca ulaşmak için, Shore D sertlik değerleri, her bir sertlik numunesinin, hep aynı yüzeyinden ve bu yüzeyin ortasından alınmıştır. Sertlik değeri ölçümü sıcaklık ve nem oranı $22^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ sıcaklık ve $\%50 \pm 10$ nem oranındaki deney şartlarında gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

Şekil 3 den görüldüğü üzere CaCO_3 oranı arttıkça kırılma enerjisinde azalma meydana gelmektedir. Yönlendirme miktarı arttıkça katkısız, %5 ve %15 katkılı malzemelerde kırılma enerjilerinde yönlendirme miktarı arttıkça dikkate değer artışlar meydana gelmektedir. %30 katkılı CaCO_3 malzemede yönlendirme miktarı arttıkça kırılma enerjisinde düşüş meydana geldiğinden yönlendirme bu malzeme için dezavantajlı olmaktadır.

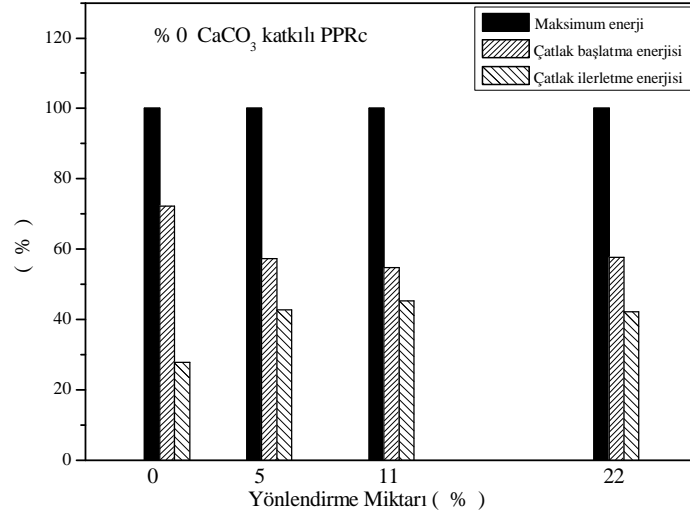


Şekil 3. Farklı CaCO_3 katkılı PP-R malzemenin yönlendirme miktarına bağlı kırılma enerjisindeki değişim

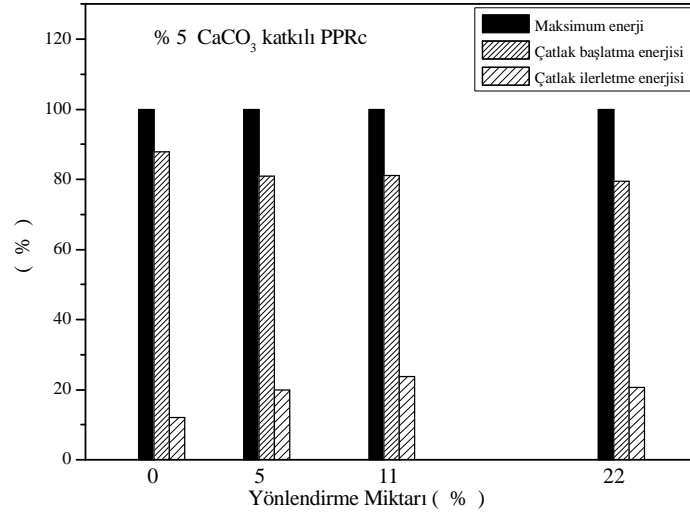


Şekil 4 Farklı CaCO₃ katkılı PP-R malzemenin yönlendirme miktarına bağlı maksimum kuvvetteki değişim

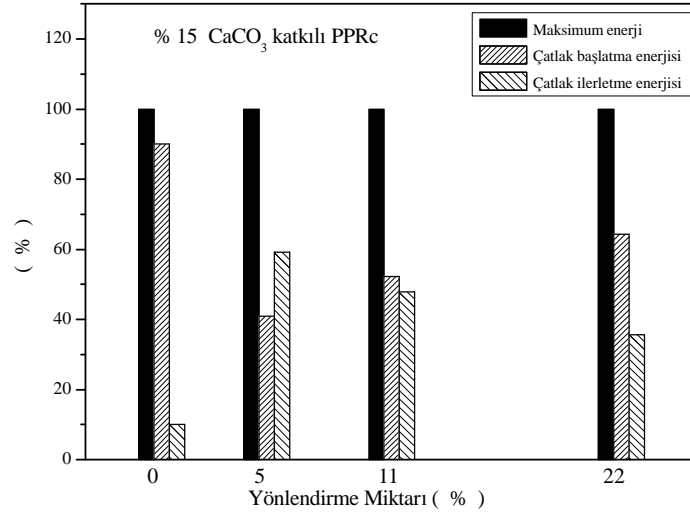
Şekil 4 katkısız malzemede yönlendirme miktarı arttıkça maksimum kuvvette %18 varan artış meydana gelmektedir. %5 ve %15 CaCO₃ katkılı malzemelerde de az miktarda artış görülmektedir. %30 CaCO₃ katkılı malzemede yönlendirme maksimum kuvveti olumsuz yönde etkilemiştir.



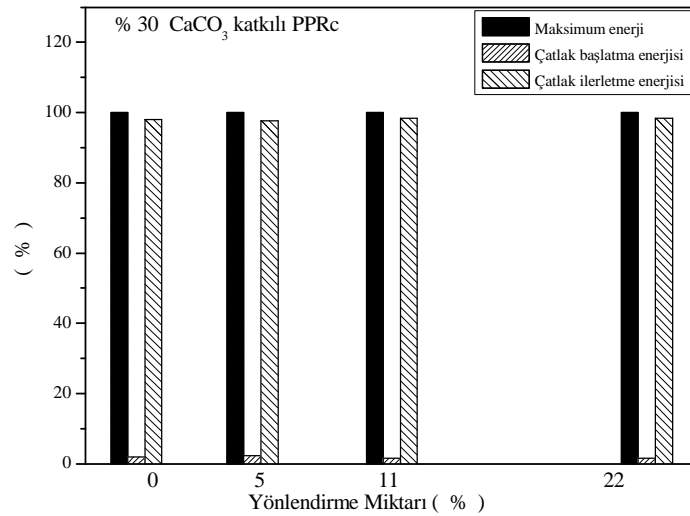
Şekil 5 %0 CaCO₃ katkılı PP-R malzemenin yönlendirme miktarının kırılma enerjisine etkisi



Şekil 6 %0 CaCO₃ katkılı PP-R malzemenin yönlendirme miktarına bağlı maksimum kuvvetteki değişim



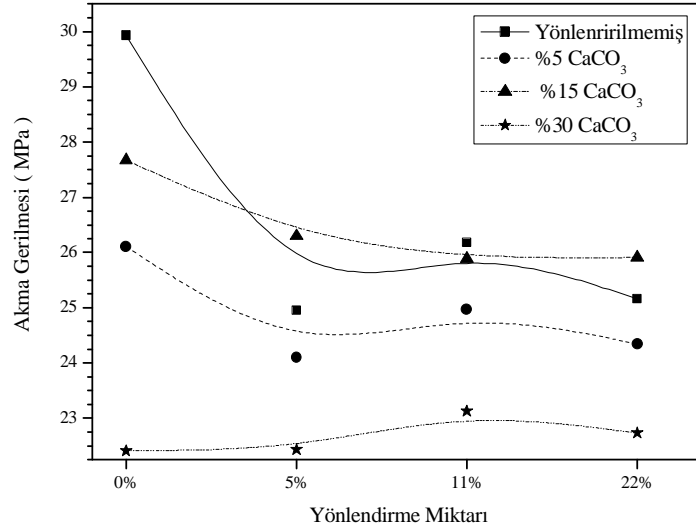
Şekil 7. %15CaCO₃ katkılı PP-R malzemenin yönlendirme miktarının kırılma enerjisine etkisi



Şekil 8. %30 CaCO₃ katkılı PP-R malzemenin yönlendirme miktarının kırılma enerjisine etkisi

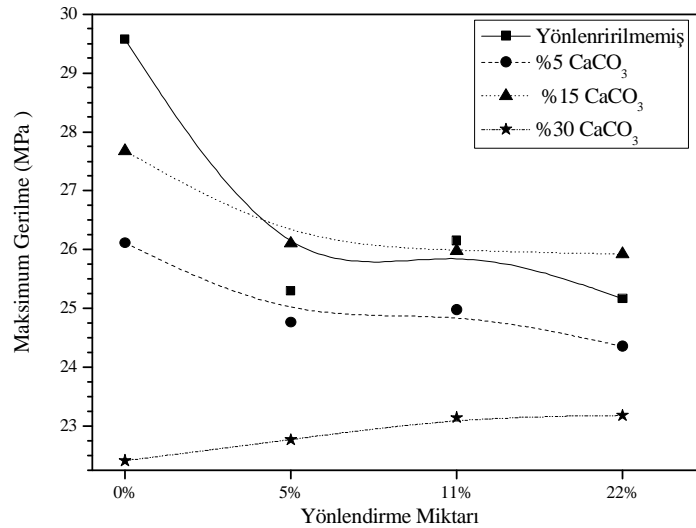
Şekil 5-8 deki grafiklerde her bir katkı maddesine göre çatlak başlatma ve ilerletme enerjilerinin kendi içinde değişimleri verilmiştir. CaCO₃ katkı maddesi arttıkça çatlak başlatma

enerjilerinde düşüş çatlak ilerletme enerjilerinde artış gözlenmektedir. Yönlenme miktarı artıkça da her bir katkı oranlı malzemede çatlak başlatma enerjilerinde düşüş görülmektedir.

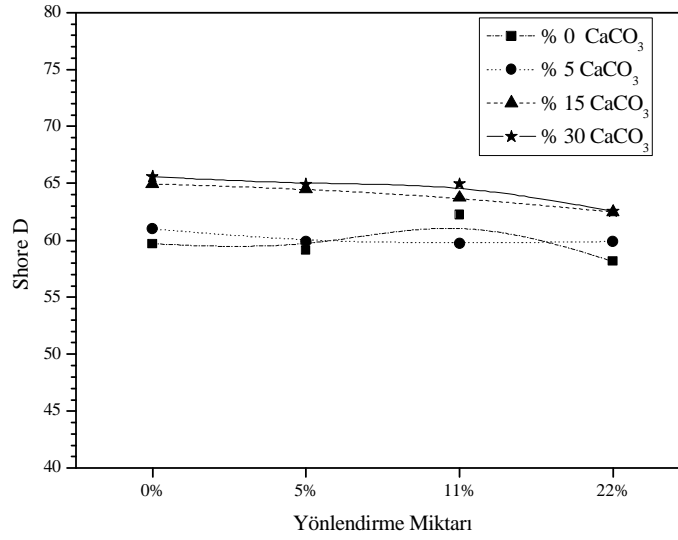


Şekil 9. Farklı CaCO₃ katkılı PP-R malzemenin yönlendirme miktarına bağlı akma gerilme değerlerindeki değişim

Şekil 9 ve Şekil 10 da yönlendirme miktarına bağlı farklı oranlarda CaCO₃ katkılı PP-R malzemenin akma ve maksimum gerilme değerlerindeki değişimler verilmektedir. Yönlendirme miktarının artışı ile tüm değerlerde düşüş görülmektedir. Akma uzamasına yakın ve üstünde yapılan bu yönlendirmelerde plastik şekil değişimi malzemelerde görülmesi molekül zincirlerinde kopma meydana geldiğinin işaretidir.



Şekil 10. Farklı CaCO₃ katkılı PP-R malzemenin yönlendirme miktarına bağlı maksimum gerilme değerlerindeki değişim



Şekil 11. Farklı CaCO₃ katkılı PP-R malzemenin yönlendirme miktarına bağlı sertlik değerlerindeki değişim

CaCO₃ katkısı malzemenin sertlik değerlerini dikkate değer ölçüde artırmaktadır. Fakat yönlendirme miktarı artıkça her bir oran için sertlik değerlerinde dikkate değer bir değişim görülmemektedir (Şekil 11).

4.SONUÇLAR

1- Plastik boru imalatında kullanılan PP-R CaCO₃ ilavesi ve yönlendirme uygulaması darbe özelliklerini iyileştirirken aynı yönde yapılan çekme deneyi sonuçlarını ve sertlik değerlerini olumsuz etkilemiştir.

2- CaCO₃ katkı maddesi artıkça çatlak başlatma enerjilerinde düşüş çatlak ilerletme enerjilerinde artış gözlenmektedir. Yönlendirme miktarı artıkça da her bir katkı oranlı malzemede çatlak başlatma enerjilerinde düşüş görülmesi olumlu bir sonuçtur.

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. BRESSER, R., "PP Pipe Systems for Plumbing, Heating and Industrial Applications", 2001.
3. SCHÖPF, A. and SCHNEIDER, H., 1997. Polypropylen für Rohrleitungssysteme, Kunststoffe 87, 2, 198-201.
4. MARTIN, G. A., 1997. Profil- und Rohrextruder, Kunststoffe 87, 11, 1609-1616.
5. ANT, E. and et al, 1997. Kunststoffrohr-Handbuch: {Rohrleitungssysteme} für die Ver- und Entsorgung sowie weitere Anwendungsgebiete, Hrsg.: Kunststoffrohrverband e.V. Bonn, 3. Auflage, Vulkan-Verlag, ISBN 3-8027-2708-8, Essen.
6. SCHÜSSLER, St., 1996. Innen glatte PP-Rohre, Kunststoffe, 86, 8, 1138-1139.
7. JANSON, L. E., 1995. Plastics Pipes for Water Supply and Sewage Disposal, Borealis, Stockholm.
8. AKAR, A., 1994. Plastik Borular, Tesisat Mühendisliği Dergisi, TMMOB Makina Mühendisleri Odası, 1, 11, 7-10
9. BRESSER, R. and SALLABERGER, A., 2001. PP-R for demanding plumbing and heating applications: Success through high quality systems,

<http://www.borealisgroup.com/public/customer/pipe/publications/MainPage.jsp>, October 2001.

10. LIND, C., 1995. PP-R Sanitary Pipe Systems-The Continuing Success Story, Plastics Pipes IX, Edinburgh, Scotland, UK 18-21 September 1995.

11. SCHEIRS, JOHN, 2000. "Compositional and failure analysis of polymers", Willey, ISBN:0-471-62534-5

12. CRAWFORD, R.J., 1987, Palstics Engineering, Pergamon press , ISBN: 0-08-032627-7

13. IRC web sayfası: <http://www.irc.leeds.ac.uk/iaps/mod2/node16.html>

14.HOLMAN, J. P., 1994. Experimental Methods for Engineers, Sixth Edition, McGraw-Hill, Inc., ISBN 0-07-029666-9, Singapore.