

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**PP-g-MA’NIN PP/TPU POLİMER KARIŞIMLARININ
MEKANİK VE TRIBOLOJİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**Hazırlayan
Ayat ALOBAIDI**

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. Soner SAVAŞ**

Yüksek Lisans Tezi

**Temmuz 2017
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**PP-g-MA'NIN PP/TPU POLİMER KARIŞIMLARININ
MEKANİK VE TRIBOLOJİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hazırlayan
Ayat ALOBAIDI**

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. Soner SAVAŞ**

**Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafında FYL - 2017 – 7084 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Temmuz 2017
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Ayat Yaseen ALOBAIDI

İmza:



YÖNERGEYE UYGUNLUK

“PP-g-MA’nın PP/TPU Polimer Karışımlarının Mekanik ve Tribolojik Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi” adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

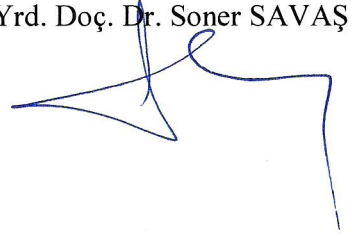
Tezi Hazırlayan

Ayat Yaseen ALOBAIDI



Danışma

Yrd. Doç. Dr. Soner SAVAŞ



Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ABD Başkanı

Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES



Yrd. Doç. Dr. Soner SAVAŞ danışmanlığında **Ayat Yaseen ALOBAIDI** tarafından hazırlanan “**PP-g-MA’nın PP/TPU Polimer Karışımlarının Mekanik ve Tribolojik Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

17/07/2017

JÜRİ:

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Soner SAVAŞ
 Üye : Doç. Dr. Bilal DEMİREL
 Üye : Yrd. Doç. Dr. Ali Sinan DİKE

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 25.10.2017 tarih ve 2017/31-13 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

25.10.2017

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü



TEŞEKKÜR

“PP-g-MA’nın PP/TPU Polimer Karışımlarının Mekanik ve Tribolojik Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi” isimli tez çalışmamın konu seçiminde, yürütülmesinde destek ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Soner SAVAŞ’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yaşamımın her döneminde, her türlü desteği gösteren her zaman yanımda olan, çok sevgili aileme en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir: Proje Numarası: FYL- 2017-7084.

Ayat ALOBAIDI

Kayseri, Temmuz 2017

**PP-g-MA’NIN PP/TPU POLİMER KARIŞIMLARININ
MEKANİK VE TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Ayat ALOBAIDI

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2017
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Soner SAVAŞ**

ÖZET

Farklı ağırlık oranlı (75/25 ve 25/75) polipropilen /termoplastik poliüretan (PP/TPU) karışımları, uyumlaştırıcı olarak maleik anhidrit aşılı polipropilen kopolimer (PP-g-MA) kullanılarak ergiyik harmanlama yöntemi ile üretilmiştir. Uyumlaştırıcı miktarının (0-3-5-7-9-11 phr) karışımların mekanik, sürtünme ve aşınma özelliklerine etkisi, çekme testi, üç nokta-eğme testi, dinamik mekanik analiz (DMA) ve ball-on-disc aşınma testi ile karakterize edilmiştir. PP-g-MA’nın PP/TPU karışımları için etkili bir uyumlaştırıcı olduğu bulunmuş ve karışımların mekanik ve aşınma özelliklerinin uyumlaştırıcı miktarından güçlü bir şekilde etkilendiği tespit edilmiştir. Karışımların çekme dayanımının artan PP-g-MA içeriği ile yükselme eğiliminde olduğu, 9 (phr)’nin karışımların her iki konsantrasyonu için de en uygun değer olduğu belirlenmiştir. Karışımların artan uyumlaştırıcı içeriğiyle iyi karışabilirliği DMA ile de ispatlanmıştır. Aşınma testi sonuçlarından uyumlaştırıcının mekanik test sonuçları ile paralel olarak PP₇₅/TPU₂₅ karışımları üzerinde daha etkili olduğu bulunmuştur. Bunun yanı sıra, bu çalışmada özellikle heterojen malzemeler üzerinde doğru ve hızlı aşınma oranı ölçümü ve aşınma izi hakkında ayrıntılı bilgi sağlayan görüntü işlemeye dayalı yeni bir aşınma katsayısı ölçüm modeli teklif edilmektedir. Bu model kullanılarak, aşınma iz genişliklerinin homojenliğinin uyumlaştırıcı kullanımından güçlü bir şekilde etkilendiği ispatlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Polimer karışımları, termoplastik poliüretan, polipropilen, mekanik özellikleri, aşınma.

EFFECT of PP-g-MA on the MECHANICAL and WEAR PROPERTIES of PP/TPU BLENDS

Ayat ALOBAIDI

Erciyes University, Institute of Science and Technology

Master Thesis, July 2017

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Soner SAVAS

ABSTRACT

Polypropylene/thermoplastic polyurethane (PP/TPU) blends of different weight ratios (75/25 and 25/75) were processed by melt blending using a maleic anhydride-grafted polypropylene (PP-g-MA) copolymer as coupling agent. The influence of the amount of the coupling agent (0-3-5-7-9-11 phr) on the mechanical, frictional and wear properties of the blends were characterized through tensile test, three-point bending, dynamic mechanical analysis (DMA) and ball-on-disc wear test. PP-g-MA was found to be an effective compatibilizer for PP/TPU blends, and mechanical and wear properties of the blends were proved to be strongly impacted by the amount of coupling agent. Tensile strength of the blends tends to increase with increasing the PP-g-MA content and 9 (phr) is found to be optimal for both concentrations of the blends. Good miscibility of the blends with increasing the compatibilizer content was also verified by DMA. From wear test results, the compatibilizer was found to be more effective on PP₇₅/TPU₂₅ blends, in parallel with the results of the mechanical tests. PP₇₅/TPU₂₅ blend with 11 (phr) PP-g-MA content was found superior than the blends containing other levels of PP-g-MA content. Besides, in this work, a new model based on image processing is proposed, which provides accurate and fast wear rate measurement and detailed information of the wear track, especially on heterogeneous materials. Using the model, the homogeneity of the wear track widths was proved to be strongly impacted and improved by the use of coupling agent.

Keywords: Polymer blends, thermoplastic polyurethane, polypropylene, mechanical properties, wear.

İÇİNDEKİLER

PP-g-MA'NIN PP/TPU POLİMER KARIŞIMLARININ MEKANİK VE TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK	ii
KABUL ONAY SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi

1. BÖLÜM

GİRİŞ

1.1. Tezin Konusu	1
1.2. Konunun Önemi	1
1.3. Tezin Amacı	2

2. BÖLÜM

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI VE KAPSAM

2.1. Literatür Araştırması	3
2.2. Polimerler	7
2.3. Plastiklerin Tanıtılması	8
2.3.1. Polipropilen (PP)	8
2.3.1.1. Üretimi	9
2.3.1.2. Polipropilenin Genel Özellikleri	10
2.3.1.3. Polipropilenin Kullanım Alanları	12
2.3.2. Termoplastik Poliüretan (TPU)	13
2.3.2.1. Termoplastik Poliüretan Üretimi	14
2.3.2.2. Termoplastik Poliüretanların Kullanım Alanları	16
2.4. Polimer Karışımları	17
2.4.1. Polimer Karışımları ve Alaşımlarına Giriş	17
2.4.2. Polimer Karışımlarının Tarihsel Gelişimi	18

2.4.3. Polimerleri Karıştırmanın Amaçları	19
2.4.4. Karışım Metotları ve Nedenleri	21
2.4.5. Polimer Karışımlarının Tasarımı.....	22
2.4.6. Uyumlaştırma ve Uyumlaştırıcı Önemi	24
2.4 .7. Termoplastik Poliüretan Karışımları.....	26
2.4.7.1. Termoplastik Poliüretan karışımlarına Örnekler.....	27
2.4.8. Polipropilen Karışımları	28
2.4.8.1. Polipropilen karışımlarına Örnekler.....	38

3. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Giriş.....	30
3.2. Kullanılan Malzemeler.....	30
3.3. Polimer Karışımlarının Üretimi	30
3.4. Mekanik Karakterizasyon	31
3.5. Sürtünme ve Aşınma Testleri.....	32
3.6. Aşınma Oranı Hesabı İçin Yeni Bir Sayısal Model.....	33
3.7. Çekme Testi Sonuçları	36
3.8. Eğme Testi Sonuçları	38
3.9. Dinamik Mekanik Analiz Sonuçlar.....	39
3.10. Aşınma Testi Sonuçları.....	41

4.BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Sonuç	48
4.2. Öneriler	49
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	60

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Polipropilen.....	9
Şekil 2.2.	Poliüretan elde reaksiyonları	13
Şekil 2.3.	Termoplastik poliüretanın yapısı	14
Şekil 2.4.	Ön Polimer (2 Adım) Poliüretan Prosesi	15
Şekil 2.5.	Polimer alaşım ve karışımlarının şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.6.	Polimer karışımlarının geliştirilmesinde uygulanan aşamalar	23
Şekil 2.7.	Polimer zincirlerinin birbiri içerisinde dağılımları	25
Şekil 3.1.	Ball-on-disc test düzeneğinin şematik gösterimi	33
Şekil 3.2.	a) Homojen olmayan bir aşınma izi üzerinden verilerin toplanması, b) aşınma izi için genişletilmiş ikizkenar yamuk alan modeli.....	35
Şekil 3.3.	Tribo çiftlerinin temas geometrisi.....	36
Şekil 3.4.	PP, TPU ve farklı PP-g-MA içerikli PP/TPU karışımlarının gerilme- uzama eğrileri	37
Şekil 3.5.	PP, TPU ve farklı PP-g-MA içerikli PP/TPU karışımlarının eğme gerilmesi-uzama eğrileri	39
Şekil 3.6.	PP, TPU ve farklı PP-g-MA içerikli PP/TPU karışımlarının elastiklik modülü-kayıp modül-sıcaklık grafikleri	41
Şekil 3.7	Farklı PP-g-MA içerikli PP/TPU karışımlarının $(b_a - \overline{b_n})$ değerleri.....	42
Şeki 3.8.	Farklı PP-g-MA içerikli PP/TPU karışımlarının b değerlerinin standart sapması (SD)	43
Şekil 3.9.	a) 0, b) 3, c) 5, d) 7, e) 9, f) 11 (phr) PP-g-MA içerikli PP ₇₅ /TPU ₂₅ ve g) 0, h) 3, i) 5, j) 7, k) 9, l) 11 (phr) PP-g-MA içerikli PP ₂₅ /TPU ₇₅ karışımlarının optik mikroskop görüntüleri üzerinden görüntü işleme ile tespit edilen aşınma izlerinin iç ve dış çizgileri.....	43
Şekil 3.10.	Farklı PP-g-MA içerikli PP/TPU karışımlarının sürtünme katsayısı ve aşınma oranı eğrileri.....	44

- Şekil 3.11.** PP, TPU ve farklı PP-g-MA içerikli PP/TPU karışımlarının sürtünme katsayısı-kayma mesafesi grafikleri..... 46
- Şekil 3.12.** (a) 3, b) 7, c) 11 (phr) PP-g-MA içerikli PP₇₅/TPU₂₅ karışımlarının ve d) 3, e) 7, f) 11 (phr) PP-g-MA içerikli PP₂₅/TPU₇₅ karışımlarının aşınmış yüzey SEM görüntüleri (oklar bilyenin kayma yönünü göstermektedir) 47

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1. Dünya malzeme üretimi (tüketimi) ve gelecek tahminleri.....	2
Tablo 2 .1. Polipropilen genel özellikleri	11
Tablo 2.2. Ticari Termoplastik Poliüretan Adları ve Üreticileri.....	17
Tablo 2.3. Sentetik polimerlerin ticari olarak kullanım tarihleri.....	19
Tablo 2.4. Polimer karışımlarının patentleşmesinde özelliklere göre dağılım.....	20
Tablo 2.5. Matris ve modifiye polimeri arasındaki ilişki	21
Tablo 3.1. Numunelerin Kimyasal Bileşimi.....	31
Tablo 3.2. PP, TPU ve Farklı PP-g-MA İçerikli PP/TPU Karışımlarının Mekanik Özellikleri.....	38

KISALTMALAR

PP

TPU

PP-g-MA

MFR

DMA

SiC

CoF

 μ_s

SEM

SD

 b $\overline{b_n}$ n b_a A_w l_o l_i r V K P L

SS

HS

 T_g β **AÇIKLAMALAR**

Polipropilen

Termoplastik poliüretan

Maleik anhidrit aşılı polipropilen

Eriyik akış hızı

Dinamik mekanik analiz

Silisyum karbür

Sürtünme katsayıları

Ortalama sürtünme katsayıları

Taramalı elektron mikroskopisi

Standart sapma

Aşınma iz genişliği

Ortalama aşınma iz genişliği

Ölçüm sayısı

Ortalama aşınma iz genişliği

İç ve dış çizgiler arasında kalan alan

Aşınma izinin dış hatının uzunluğu

Aşınma izinin iç hatının uzunluğu

Bilyenin yarıçapı

Aşınma hacmi kaybı

Aşınma oranı değeri

Uygulanan yük

Kayma mesafesi

Esnek yumuşak segment

Yoğun sert segment

Camlaşma sıcaklığı

Geçiş piki

1. BÖLÜM

GİRİŞ

1.1. Tezin Konusu

Polimer karışımları, istenen özelliklere sahip tamamen yeni malzemelerin gelişiminde uygun, düşük maliyetli çözümler ürettiği için, hem bilimsel hem de endüstriyel sektörlerde giderek artan bir ilgi görmektedir [1-4].

Bu çalışmanın konusu farklı PP-g-MA içeriklerinin TPU/PP karışımlarının tribolojik ve mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmaktır. Ayrıca, bu çalışma pratik uygulamalar için karıştırılamaz polimer sistemlerin aşınma oranlarının hesaplanmasında kullanılabilecek yeni bir sayısal model önermektedir.

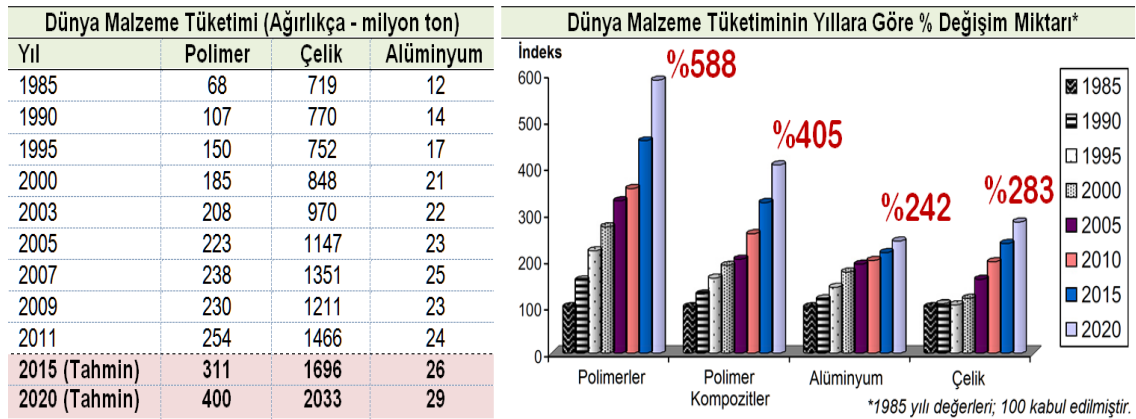
1.2. Konunun Önemi

Polimerler, monomer denilen kimyasal ünitelerden meydana gelen zincir şeklinde bir yapıya sahip sentetik malzemelerdir. Bir monomer polimerizasyon yoluyla başka monomer molekülleri ile birleşerek tekrarlanan ünitelerden oluşan çok uzun zincir şeklinde bir makro-molekül meydana getirir ki bunun en basit şekli polietilen'dir. Polietilen, karbon atomları ile başka elementlerin atomlarından oluşmaktadır. Polimer malzemelere ilgi giderek artmaktadır (Tablo 1.1). Hacimsel bazda yıllık polimer kullanımı metalleri aşmaktadır. Polimerlerin ticari ve teknik bakımından önemli olmalarının sebepleri şöyle özetlenebilir:

- a. Polimerlerle genellikle ekstra işleme gerek kalmadan karmaşık parça geometrilerinin kalıplanabilmesi,

- b. Metal ve seramiklere göre düşük yoğunluğa sahip olmaları ve dayanım / yoğunluk oranlarının yüksek olması,
- c. Yüksek korozyon direnci ve düşük ısı ve elektriksel iletkenliğine sahip olmaları,
- d. Maliyet yönüyle metallerle yarış halinde olmaları,
- e. Hacimsel bazda genellikle polimerleri üretmek için daha az enerjiye ihtiyaç duyulması. Çünkü polimerlerin üretim sıcaklıklarının metallerden daha düşük olması.
- f. Bazı polimerlerin ışığı yansıtması ve saydam olmaları (bazı uygulamalarda camla rekabet etmeleri),
- g. Yaygın şekilde kompozit malzemelerde kullanılmaları.

Tablo 1.1. Dünya malzeme üretimi (tüketimi) ve gelecek tahminleri.



Farklı tipteki polimerlerin karıştırılmasıyla elde edilen yeni polimer yapılarla da arzu edilen yeni özellikler yakalanabilmektedir.

1.3. Tezin Amacı

Bu tezin amacı, PP-g-MA/TPU/PP polimer karışımların yapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerinin incelenmesi olup bu yeni malzemenin altında yatan potansiyelin açığa çıkarılmasıdır.

2. BÖLÜM

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI VE KAPSAM

2.1. Literatür Araştırması

Daha önceki çalışmalar PP'nin TPU ile birleşiminin mekanik özelliklerde ve TPU'termal kararlılığında bir artışa sebep olduğunu göstermiştir [4]. Bajsić ve arkadaşları, farklı PP/TPU karışım oranlarının dinamik mekanik özellikler ve faz yapı özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. TPU'ya %20 ağ 'nın üzerinde azar azar PP eklemenin düktiliti ve modülüsü değiştirdiğini bulunmuşlardır. Örneğin, PP/TPU 20/80 ve PP/TPU 40/60 karışımları arasında bir tür düktilden kırılganlığa geçiş meydana gelmiştir. Aynı zamanda, ara yüz etkileşimi ve polar olmayan kristal PP ve polar TPU evreleri arasında bağlanma olmaması dolayısıyla poliüretanlı PP'nin kısmi karışabilirliğini de belirtmişlerdir [1-4]. Jia ve arkadaşları, karışımların gerilme dayanımlarının %60 TPU içeriğe kadar azaldığını ve faz inversiyonunun neden olduğu temel bir yapısal ve morfolojik değişim yüzünden, bu konsantrasyondan sonra şaşırtıcı bir şekilde arttığını keşfetmişlerdir [5].

Jia ve arkadaşları, PP-g-MA uyumlaştırıcısının PP/TPU (70/30 ve 30/70) karışımlarının mekanik özelliklerini (örneğin, gerilme dayanımı, kopma esnemesi ve bükülme mukavemeti) geliştirdiğini bildirdiler ve optimum konsantrasyon olarak 7 (phr)'yi bulunmuşlardır [6]. Lan ve arkadaşları, çalışmalarında farklı bir katkı olan ve sadece %0,5 ağ içerikli indirgenmiş grafen oksite (RGO) sahip PP/TPU karışımlarının gerilme dayanımı ve kopma esnemesiyle %341,9 ve %354,3 gelişmiştir [7]. Chuayjuljit ve arkadaşları, volastonit birleşiminin TPU/PP-g-MA karışımlarının sağlamlık ve ısı

kararlılığının iyileştirilmesinde önemli bir rol oynadığını da bulunmuşlardır [3]. Bununla birlikte, TPU'lar değişimli yumuşak ve sert segmentler içerdiği ve böylece karışımlarının morfolojisinin çok daha karmaşık olması dolayısıyla TPU'nun tam morfolojik yapısı oldukça karmaşıktır [4].

Barber ve arkadaşları, polimer işlemede moleküler oryantasyonu üzerinde SFE'nin bağımlılığını sunulmuştur. Çekme oranı artırılarak SFE polimer filmleri artırılabilir [8]. Li ve arkadaşları, faz ayrıştırma işlemi ile süperhidrofobik gözenekli polimerik yüzeylerini üretmek için basit bir metod bildirmiştir. süperhidrofobik yüzey asit, alkali veya tuzlu sulu çözeltilerle iyi kimyasal stabilite ve mükemmel termal stabilite göstermiştir [9]. Li ve arkadaşları, çekirdek reçineleri ile arayüz birleşimi üzerinde dopamin polimerizasyon kullanarak lif noktalarının yüzey modifikasyonun etkilerini değerlendirmiştir [10].

Rajan ve arkadaşları, termoplastik poliüretan (TPU) ve polidimetil siloksan kauçuk (PDMS) karışımlarının uyumluluk değerlendirmesini rapor edilmiş; sonuçlar %5 ağ uyumlaştırıcısının 80:20 ester tipi bir TPU ve PDMS karışımını etkili bir şekilde uyumlulaştırdığını ortaya koymuştur [11]. Kannan ve arkadaşları, termoplastik poliüretan/polipropilen (TPU/PP) karışımlarının taşıma özellikleri üzerindeki nano kilin etkisini araştırmışlardır [12].

Wu ve arkadaşları, TPU ve organik oktadesilamonyumla işlenmiş MMT(ODA-MMT) eriyik karışımı ile hazırlanmış TPU/ODA-MMT nano kompozitlerinin arayüz etkielşimi ve yayılımı üzerinde yoğunlaştırdı [13]. Wei ve arkadaşları, plazma ile işlenmiş PP liflerinin dinamik temas açıları ve morfolojisini araştırmışlardır [14]. Chen ve arkadaşları, poli (ϵ -kaprolakton) hidroksiapatit kompozitleri hakkında şunları bildirmiş: Partikül büyüklüğünün etkileri, moleküler ağırlık dağılımı ve arayüzel etkileşim üzerinde ışın yayma ve özellikler [15] .

Nachtigall ve arkadaşları, polipropilen/odun talaşı kompozitleri için bir bağlama ajanı olarak bir organosilanla modifiye edilmiş polipropilenin kullanımının uygunluğunu araştırmışlardır [16]. Potschke ve arkadaşları, termoplastik poliüretan ve polyolefin karışımlarındaki yüzey gerilimi, arayüzel gerilim ve morfolojiyi bildirmiştir [17].

Bu arada, Potschke ve arkadaşları, TPU/PP karışımlarında partikül büyüklüğü ve birleştirmeye uyumlaştırıcı ilavesinin etkisini incelemiştir, sonuçlar kopolimerin partikül büyüklüğünün azaltmak için yeterli olduğunu ortaya koymuş; yaklaşık %3 ağırlık eklenmiş kopolimer durgun eriyiğe karşı morfolojiyi stabil hale getirmek ve mekanik özelliklerde optimuma ulaşmak için yeterliymiştir [18]. Kannan ve arkadaşları, TPU sert segmentlerinin yüzey enerjisini düşürmek için nano kil kullanmış ve bunları kutupsuz PP ile daha uyumlu yapmıştır [19].

Emi ve arkadaşları, TPU/PP karışımlarının kristalliliğinin ve PP kristalleşme sıcaklığının artan TPU içeriği ile azaldığını tespit edilmiştir [20, 21]. Potschke ve arkadaşları, benzer viskozite oranlarında polieter bazlı TPU'lu karışımların polieterin yumuşak segment yüzeylerinin poliestere göre daha düşük serbest enerjiye sahip olması nedeniyle poliestere bazlı TPU'ya göre daha ince morfolojiye sahip olduğunu bulunmuştur [16, 22].

Ketthongmongkol ve arkadaşları, enjeksiyon ve basınçlı kalıplama termoplastik poliüretan/polipropilen-graft-maleikandrit/volastonitin özelliklerini ve morfolojisinin araştırmışlardır. Sonuçlar TPU'nun kıvamının ve termal stabilitesinin PP-g-MA birleşimiyle iyileştiğini göstermektedir [23].

Daha önce bahsedilen çalışmalar farklı işleme metodlarının ve/veya uyumlaştırıcıların ideallik özellikleri kazanmak için arayüz ve morfolojiyi değiştirebileceğini ortaya koymuştur. TPU/PP karışımlarının SFE, morfoloji ve termal stabilite çalışması bilim ve teknoloji alanında yüksek ilgi konusudur. Dayanıklı endüstriyel ürünler geliştirmek için karışımların ara yüz birleşmesini ve termal stabilitesini araştırmak gereklidir. Ancak, farklı miktarlarda polipropilen-g-maleik anhidrit (PP-g-MA) uyumlaştırıcı eklemek suretiyle TPU/PP karışımlarının SFE, morfoloji ve termal özellikleri hakkında çok çalışmalar yapılmıştır.

Konu ile ilgili diğer araştırmacıların çok sayıda literatürü de incelenmiş olmasına karşın bunların sayısı çok olduğu için aşağıda polimerlerin genel tribolojik özellikleri ve takdim edilen çalışmada kullanılan polimer, dolgular ve takviyeler ile kontrol edilen deney parametreleri ile ilgili olanlardan bahsedilmiştir. Briscoe, B 'in organik polimerlerin aşınmasının temelleri üzerine kendi yorumlarını içeren, bu konuda

yayınlanmış çok sayıda deneysel çalışmayı inceleyen çalışmaları mevcuttur [24,25]. Aynı araştırmacı Tabor, D. ile birlikte yaptığı diğer bir çalışmada polimerlerin sürtünme özelliklerine basınç etkisini araştırmışlardır [26].

Rhee, S.h ve Ludema, K.c. polimerlerin transfer film oluşumunun mekanizmasını incelemiştir. Polimerlerin aşınmasının azaltılmasında transfer film oluşumunun etkisi tartışılmıştır. Pürüzlü yüzeylerde transfer film oluşumunun daha kolay olduğu gösterilmiştir [27]. Tanaka, K. yaptığı bir çalışmada cam ve karbon elyafı takviyeli termoplastik polimerlerin sürtünme ve aşınma özellikleri cam ve çelik karşı yüzeyde özellikle kayma hızına bağlı olarak araştırılmıştır. Bu takviyeler ile aşınmanın nasıl azaldığı aydınlatılmaya çalışılmıştır [28].

Kumar ve arkadaşları, çalışmalarında Polyamid / Polipropilen (PA66/PP) karışım kil şeklindeki nano PA66 / PP ve kısa karbon elyaf takviyeli PA66 /PP kompozitleri enjeksiyon kalıplama yöntemi ile hazırlamıştır. Karışımı uyumlu kılmak için “maleic anhydride polypropylen” (MAgPP) kullanılmıştır. PA66/PP katkılı kompozit malzemenin mekaniksel özellikleri incelemiş ve farklı yükleme ve aşınma mesafesinde kauçuk abrazyon test cihazında aşınma davranışını değerlendirmişlerdir. Yapılan deneyler neticesinde PA66/PP nano kompozitler, karbon elyaf takviyeli PA66/PP kompozitlerden daha düşük aşınma oranı gösterdiği gözlemlenmiştir [29].

G.A. Gallargler, R. Jakeways ve arkadaşları, PE ve PP karışımları üzerine çalışmalar yapmışlardır. Çalışmaları sonucunda bu iki polimerin uyumsuz polimer çifti olduklarını belirlemişlerdir. Buna ilaveten bu polimer karışımının mekanik özelliklerini, morfolojilerini ve termal özelliklerini belirlemişler ve polimer karışımının yük altında kristallenebilme özellikleri üzerine de çalışmalar yapmışlardır [30]. Elimizdeki bilgilere göre, yukarıda bahsedilen özelliklerin (mekanik, termal, reolojik v.b.) dışında PP/TPU karışımlarının tribolojik özellikleri hakkında başka herhangi bir çalışma raporu mevcut değildir. Aslında, TPU dâhil karışımların tribolojik özelliklerine ilişkin sadece birkaç rapor bulunmaktadır [31-35].

Bu çalışmada uyumlaştırıcı olarak farklı kompozisyonlarda işlevselleştirilmiş PP-g-MA polimeri içeren farklı ağırlık oranlarındaki polimer karışımları hazırlanmıştır , mekanik ve aşınma özellikleri üzerindeki uyumlaşma etkisini değerlendirmek üzere istenen numuneleri oluşturmak için bir enjeksiyon kalıbında işlenmiştir. Bunun akabinde,

çekme testi, eğme (üç nokta), dinamik mekanik analiz (DMA) ve disk üzeri bilye aşınma testi yerine getirilmiş ve bu davranışlar arasındaki ilişkiler bulgular üzerinden analiz edilmiştir.

2.2. Polimerler

Polimer çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu makromoleküldür. Polimerlere makromoleküller veya yüksek moleküllü birleşmeler olarak ifade edilir ve polimerleri meydana getiren küçük moleküllü maddelere ise monomerler denir. Monomer maddeler genel olarak yapılarında çift bağ, üçlü bağ, iki ve daha fazla fonksiyonel gruplar bulundurlar [36].

Bir maddenin polimer olabilmesi için binlerce monomerin birleşip büyük molekül meydana getirmesi gerekir. Buna göre; polimer (makromolekül), tarif olarak, tekrarlanan küçük ve basit birimlerden oluşmuş büyük bir moleküldür. Polimer molekülünün içerisinde tekrarlanan bu küçük ve basit kimyasal birime, tekrarlanan birim (mer), polimeri elde etmek için başlangıçta kullanılan küçük moleküllü organik maddelere de monomer adı verilir. Makromolekül aynı birimlerden oluşursa, böyle polimerlere “homopolimer” olarak ifade edilirken, iki veya daha fazla monomer birimlerden meydana gelirse “kopolimer” olarak ifade edilir [37].

Bir polimerde polimeri oluşturan ana gruplar polimer türlerine göre değişik sayılarda olurlar. Ayrıca bu gruplar doğrusal; dallanmış veya çapraz bağlı bir yapı oluşturlar. Grupların bir moleküldeki sayısına “Polimerizasyon derecesi” denir. Grup molekül kütlesi ile polimerizasyon derecesinin çarpımı da plastiğin molekül kütlesini verir. Polimerlerde mol kütlesi genelde 10 000-1000 000 arasındadır. Her polimer polimerin bir başlangıç monomeri bulunmaktadır. Polimeri oluşturan monomerler ana grup hallerine geçerken bazı yapısal değişikliklere uğrarlar. Polimerleşme sonunda ele geçen ürünler doğal renkli olmakla beraber özel olarak renklendirilmiş, kullanım kolaylığı ve amacı bakımlarından da tablet, toz, plastisol, film, levha, blok, profil yada değişik biçimlendirilmiş halde piyasaya sürülürler [38].



Yukarıda yazılan denklem ile etilen monomerinin polimerizasyon ile n monomer içeren polietilen elde edilişi monomerden polimer elde edilişini örnek olarak göstermektedir.

Polimer malzemeler çok hızlı gelişim gösterdiği ve bu gelişime paralel olarak, metalik malzemelerin çeşitli nedenlerden dolayı kabul görmediği veya kullanılmalarının mümkün olmadığı durumlarda makine konstrüksiyonlarında tercih edilen çözüm olarak günümüz teknolojisinde yer almaktadır. Polimer malzemeler, kolay üretilmesi, hafif, ucuz, bakım masraflarının azlığı, çevre dostluğu, sessiz çalışması, büyük yükler iletmeyen ve yüksek yüklemelerin olmadığı yerlerde rahatlıkla kullanılabilmesi gibi avantajlarından dolayı dolaylı endüstriyel alanda kullanımı artarken, çalışma şartlarının belirlenmesi ve zayıf özelliklerinin iyileştirilmesi de zorunlu olmuştur.

Dünya endüstrisinde ve günümüz teknolojisinde, dişli çarklar, kaymalı yataklar, kızaklar, atık ve içme su boruları gibi en çok kullanılan ürünler polimer malzemelerden yapılmaktadır [39].

Polimerler; maliyetlerinin düşüklüğü, mekanik ve termal özellikleri iyi, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, estetik, kimyasal açıdan inert ve korozyona direnci çok iyi olan maddelerdir. Bu çeşit pozitif özelliklerinden dolayı polimerler, endüstrinin pek çok dalında önemli kullanım alanı olan maddeler haline gelmiştir [40].

2.3. Plastiklerin Tanıtılması

Bu kısımda konunun genişliği nedeniyle sadece yapılan çalışmada kullanılan plastikler üzerinde durulacaktır.

2.3.1. Polipropilen (PP)

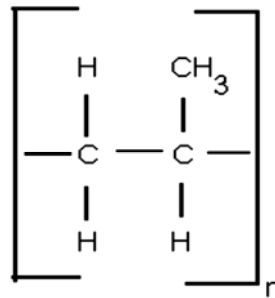
Polipropilen ilk olarak 1954 yılında G.Natta tarafından propilenin polimerizasyonu esnasında metal alkil/metal tuzları tipi katalizörlerin bir stereospesifik etkisi olduğunu keşfetmesiyle bulunmuştur [41]. Polipropilen (PP), dört büyükler olarak adlandırılan ve günlük hayatta çok büyük hacimlerde kullanılan polimer türünden biridir. Diğer üçü, PE, PVC, PS'dir. Polimerler, fiyatlarına nazaran ucuz, orta pahalı, pahalı, özel olarak

dörde ayrılır. Dört büyüklerin tümü Ucuz plastikler grubundandır. Çok yaygın olarak kullanılmalarının bir nedeni budur [42].

2.3.1.1. Üretimi

Monomer propilenin moleküler yapısı $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_3$ şeklindedir. Ziegler-Natta katalizörleri olarak bilinen TiCl_3 katalizörü etkisinde aradaki çift bağ açılarak açık kalan uçlara $-\text{CH}_3$ ve $-\text{H}$ radikallerinin bağlanması sonucu polimer meydana gelir. Oluşan zincirin sonuna $-\text{H}$ radikali bağlandığı zaman zincir oluşumu sona erer [43].

Monomer polipropilen, petrolden hafif yağların fraksiyonu veya doğal gazdan elde edilir. Gaz veya yağ $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıkta parçalanır ve propilen başarılı bir distilasyon sonucu C_3 fraksiyonlarından ayrılır. İnert bir solvent içerisinde (örneğin nafta) polimerin sürekli polimerizasyonu için Ziegler-Natta tipi bir katalizör düşük basınç altında sıvı fazda bir monomer ile birlikte kullanılır. Kullanılan katalizör, titanyum halit ve bir alüminyum alkil içerir. Genellikle bu katalizörler titanyum tetraklorid (TiCl_4) ile trietilalüminyum ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Al}$) veya dietilalüminyummonoklorür [$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$]'den ibarettir. Bir slurry faz (%10 katalizör, %90 nafta) oluşturmak için, iki bileşenden oluşan katalizör nitrojen altında nafta ile reaksiyona sokulur. Moleküler ağırlığı kontrol altında tutmak için üçüncü bir bileşen (co-katalizör) ve bir zincir transfer ajanı (hidrojen) kullanılabilir. Polimerizasyon $30-100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 1,36 atm altındaki basınçlarda gerçekleştirilir. $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de reaksiyon zamanı 8 saat ve dönüşüm %80-85'tir. Proses tamamlandıktan sonra, izotaktik polimerin ilave edilmesiyle reaksiyon karışımı solvent ve katalizör ile birlikte ataktik polimer içerir. Çözücü kısım santrifüjleme ile karışımdan uzaklaştırılır. Geriye kalan kısım katalizörü uzaklaştıran bir ajan ile (su veya metil alkol) muamele ettirilir [41].



Şekil 2.1. Polipropilenin yapısı [43].

Dünyada uygulanmakta olan polipropilen prosesleri üç ana gruba ayrılabilir;

- * Slurry polipropilen üretimi (süspansiyon ortamı olarak heptan kullanılır).
- * Polipropilen Bulk Prosesi (likit propilen ile polimerizasyon).
- * Polipropilen Gaz Faz Prosesi (gaz faz ortamında polimerizasyon) [44].

Polimerizasyon sırasında Ziegler-Natta katalizörlerinin aktivitesine bağlı olarak izotaktik, ataktik ve sindiotaktik polipropilen oluşur. Ortalama bir değer verilecek olursa %93 izotaktik polimer, %5.5 sindiotaktik polimer ve %1.5 ataktik polimer oluşur [43].

2.3.1.2. Polipropilenin Genel Özellikleri

Polipropilen, kolay işlenebilirliği ve maliyet/performans dengesinin çekici olması sebebiyle paketlenme, tekstil, ev eşyaları ve otomobil gibi birçok farklı alanda kullanılan yarı kristalin bir polimerdir [45]. Polipropilen; beyaz, yarı şeffaf ve katı bir termoplastiktir. 121 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda uzun süre kullanılabilir. Erime noktası 160 °C olduğu için polipropilen malzemeler sterilize edilebilirler. Soğuk organik çözügenlerde çözünmez, sıcak çözügenlerde ise yumuşar. Birçok bükülmeden sonra bile sertliğini korur. Kolay bir şekilde renklendirilememesine rağmen iyi bir elektriksel dirence sahiptir. -9.4 °C'nin altındaki sıcaklıklarda kırılındır. Mantarlara ve bakterilere karşı oldukça dayanıklıdır. 60 °C'ye kadar ki sıcaklıklarda asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdır. Klor, nitrik asit, sülfürik asit ve diğer kuvvetli oksitleyiciler tarafından etkilenir. Yakılabilir olmasına rağmen yavaş yanan bir maddedir. Gıda tüzüğüne uygundur. Uygun bir şekilde modifiye edildiğinde ısı dayanımı iyileştirilebilir. Metal kaplanarak, enjeksiyon veya şişirme ile kalıplanarak ve ekstrüde edilerek kullanılabilir [43].

Polipropilenin sıcaklıkla genleşmesi ve soğudukça büzülmesi polietilene göre çok küçüktür. Bu nedenle nadiren deforme olurlar ve çatlarlar. Polipropilen kristalin bir malzeme olmasına rağmen polietilenlerle kıyaslandığında daha iyi bir berraklığa sahip olan bir malzemedir [43].

Polipropilenin bazı avantajları aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- * Spesifik ağırlığı en düşük polimerdir.
- * Darbeye karşı dayanıklıdır.
- * Şeklini koruma özelliği iyidir.
- * Kimyasallara karşı dayanıklıdır.
- * Elektrik geçirgenliği çok azdır.
- * Isı geçirgenliği çok azdır [46].
- * Polipropilen aynı zamanda menteşelerde mükemmel bükülme ömrüne sahiptir [47] .

Polipropilenin bazı dezavantajları aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- * Düşük sıcaklıklarda kırılındır.
- * Hızlı bir şekilde oksidasyona uğrar [43,48].

Tablo 2.1. Polipropilen genel özellikleri [38].

ÖZELLİK	BİRİM	DEĞERİ	TEST METODU
Özgül Ağırlığı	g/cm ³	0,90-0,91	ASTM-D-1501
Akmada Gerilme Direnci	Kg/cm ² (23°C)	300-350	ASTM-D-638
Kopma Noktasında Uzama	%	600-700	ASTM-D-638
Bükülme Mukavemeti	Kg/cm ² (23°C)	7500-8000	ASTM-D-747
Rockwell	R-Scale (23°C)	90-94	ASTM-D-785
Su absorpsiyon hızı	% ağırlık kazancı	<0,03	ASTM-D-570
Dielektrik sabiti	X 10 ⁶ CS (10°C)	2,2-2,3	ASTM-D-150
Dielektrik kaybı	X 10 ⁶ CS (18°C)	0,0003-0,001	ASTM-D-150
Voltaaj Direnci	Kv/mm	30-32	ASTM-D-149
Spesifik hacim direnci	Ohm-cm	<10 ¹⁶	ASTM-D-257
Termal iletkenlik	Kcal/cm/ cm ² /s/°C	2,7 10 ⁻⁷	
Spesifik ısı	gcal/g °C	0,46	
Termal Genleşme Katsayısı	Mm/mm/ °C	110X106	ASTM-D-695
Deformasyon Noktası	°C	120-130	ASTM-D-648
Yumuşama noktası	°C	165-172	ASTM-D-648
Alkaliye karşı direnci		Mükemmel	
Çözücüye karşı direnci		Mükemmel	

2.3.1.3. Polipropilenin Kullanım Alanları

Ticari olarak 150'den fazla polipropilen türü bulunmaktadır. Bu geniş tür dağılımının bulunması yaygın bir kullanım alanını da beraber getirir. Paketleme filmi, otomobil parçası (tampon, direksiyon), çeşitli el aletleri, tel ve kablo kaplaması, gıda maddelerinin ambalajında, kaplama ve laminasyon malzemesi olarak, özel giysi üretiminde, akü kabı imalatında laboratuvar eşyaları, ilaç ambalaj sanayinde, halı ve yer döşemesi yapımında, sentetik kâğıt üretiminde, halat ve çuval lifi üretiminde, sentetik çim yapımında, teyp ve video kasetlerde, enjektör gibi çok çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Polipropilen, bununla birlikte yumuşak malzemeleri sarmak için ince film olarak ve burgu kapağı olarak kullanılmakta, Polipropilen fiyat olarak ta diğer plastik malzemelere göre avantajlıdır [47,49]. Polipropilen hafif olmasına rağmen, yüksek çalışma ve gerilme dayanımı göstermesinden dolayı çok geniş bir kullanım alanına sahiptir.

* Enjeksiyon kalıplama ürünleri: Enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretilen polipropilen homo ve kopolimerlerinden otomotiv, optik ve elektrik malzemeleri, ev ve mutfak eşyaları, mekanik dayanım istenen parçalar, endüstriyel amaçlı komplike parçalar, seyahat ürünleri, akü kutuları, konteynırlar, kasalar, boru, bira kasaları ve gaz yağı bidonları yapılabilir.

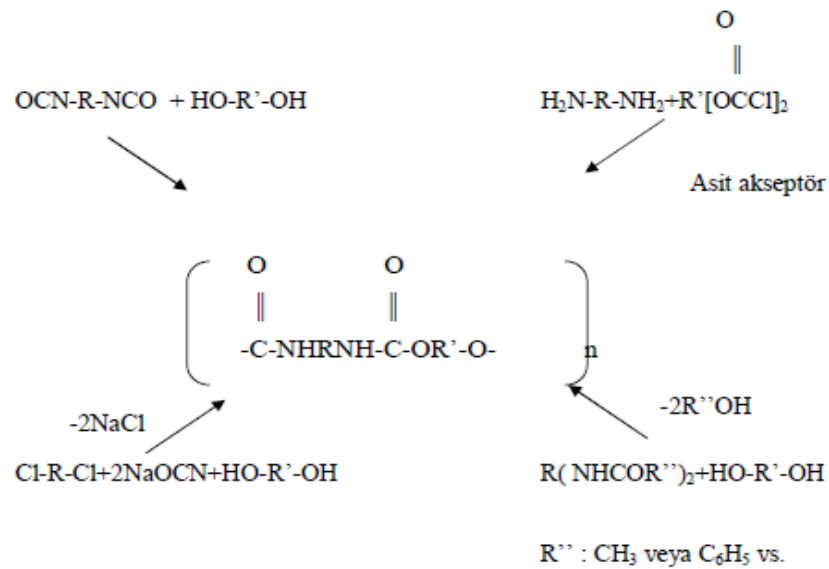
* Ekstrüzyon ürünleri: Film, filament, lifler, profil, levha ve şerit imalatında; berrak, sağlam ve parlak olması nedeniyle, balık ağı, halat, keçe, paspas, conta gibi bir çok eşyanın yapımında kullanılmaktadır.

* Şişirme kalıplama ürünleri: Üfleme kalıplama yoluyla elde edilen polipropilen, gıda, deterjan ve şampuan sanayinde kullanılır. Bu yolla edilen polipropilen en çok şişe yapımında kullanılır [43,44].

Estetik görünüşlerine, iyi dizayn elastikiyetliğine ve kolay işlenebilirliğine bağlı olarak termoplastiklerin kullanımının çok önemli bir rol oynar. Polipropilen ilerleyen yıllarda da, mekanik ve termal özelliklerinin kombinasyonunun iyi olmasından dolayı sektörün önde gelen termoplastik reçinesi olmaya devam edecektir [50].

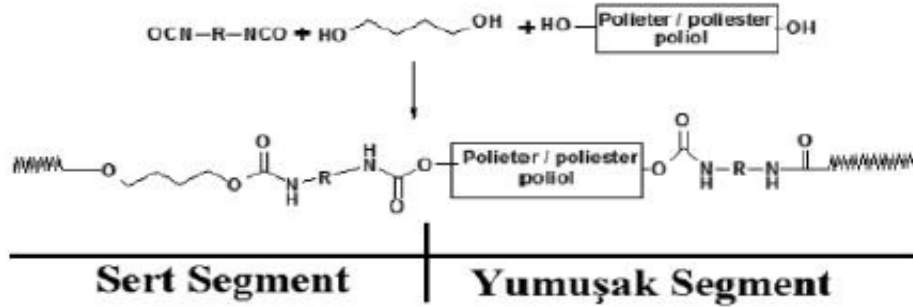
2.3.2. Termoplastik Poliüretan (TPU)

Poliüretanın, 1937 yılında Otto Bayer (1939 yılında Rinke ve çalışma arkadaşları) tarafından diizosiyanatlarla dihidrik alkollerin reaksiyonu sonucu elde edildiği bildirilmiştir. 1945'ten sonra, düşük sıcaklıklarda diaminlerle, biskloroformatların reaksiyonları ile poliüretanların hazırlanması üzerine birçok patent alınmıştır. Daha sonra yüksek sıcaklıklarda diizosiyanatlarla diollerin çözelti veya kütle polimerizasyonu metodu ile elde edildikleri bildirilmiştir. 1970'lerde 1,4 dikloro -2-bütenin sodyum siyanat ve diollerle direkt reaksiyonu ile hazırlanabildiği ancak elde edilen polimer özelliklerinin genel kullanımlar için uygun olmadığı görülmüştür.



Şekil 2.2. Poliüretan elde reaksiyonları [44].

Poliüretan kimyası kaplama, su geçirmezlik, elastomer, elyaf ve köpük gibi yüksek performanslı malzemeler için büyük bir kullanım kaynağıdır. Basit kondensasyon reaksiyonuna dayanan poliüretanlar çok yönlü polimerlerdir. Kullanılan kimyasal malzemelerin çeşitliliğinden dolayı poliüretanlardan isteğe uygun özelliklerde malzemeler yapılabilir. Günümüzde, termoplastik poliüretanlar hızla büyüyen termoplastik elastomer ailesinin içinde önemli bir büyümesi beklenmektedir [51]. Termoplastik poliüretanların (TPU) yapısı sert segment ve yumuşak segment olarak adlandırılan ve termodinamik açıdan uyumsuz iki fazdan oluşmaktadır (Şekil 2.3). Genel özelliklerine bakıldığında kauçuğa alternatif olarak gösterilen ve tekrar işlenebilen çoklu-blok kopolimer yapısındadır [52].



Şekil 2.3. Termoplastik poliüretanın yapısı [52].

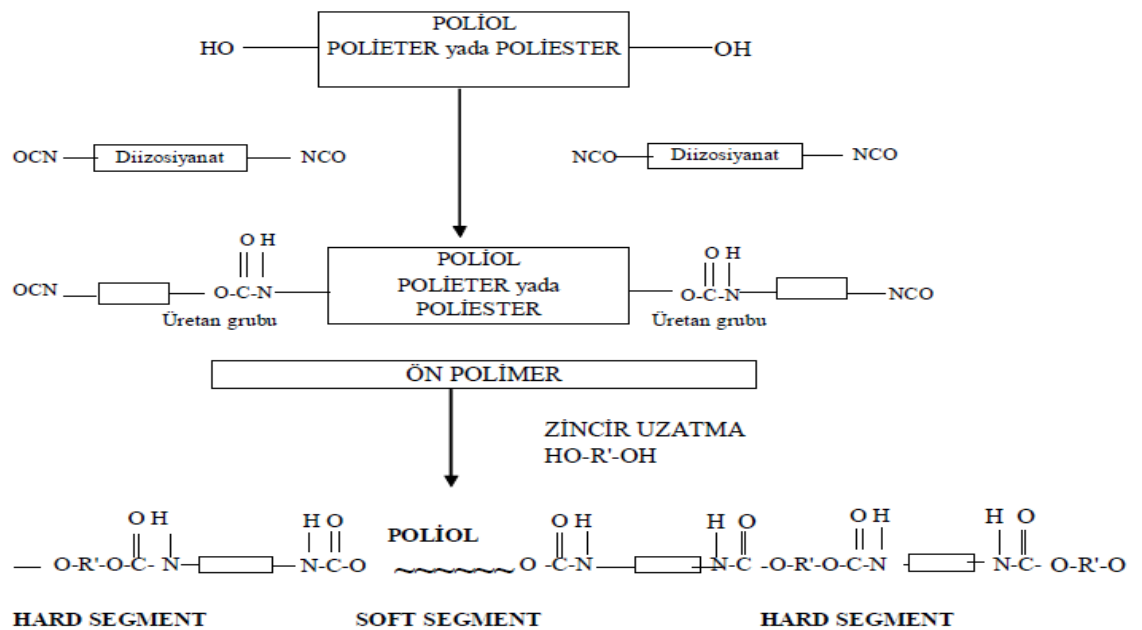
Yumuşak segmentlerin içine sert segmentlerin yayılması yapıya ısıl-tersinir çapraz bağlar kazandırır. Bu özelliklerinden dolayı TPU'lar sıcaklığın kullanıldığı üretim yöntemleri olan Enjeksiyon kalıplama ve ekstrüzyon gibi yöntemler yardımıyla üretilir, aynı zamanda geri dönüştürülebilir. TPU'lar sahip oldukları yüksek aşınma, sürtünme direnci, belli oranda yüksek sıcaklığa direnç, darbe emme ve yüksek uzama kapasiteleri gibi özellikleri sayesinde özellikle hortum, ayakkabı tabanı, spor malzemeleri ve kablolar başta olmak üzere çok yaygın bir kullanım alanına sahiptir [53,54].

2.3.2.1. Termoplastik Poliüretan Üretimi

Poliüretanlar, çözelti veya kütle polimerizasyonu ile elde edilebilir. Polimerizasyonlar, ön polimer prosesi (2 basamaklı) ve tek adım prosesi (one-shot) ile yapılabilir. Ticari olarak kütle polimerizasyonu (tek veya 2 basamaklı) çevre kirliliği yaratmadığından tercih edilir. Laboratuvar şartlarında çalışma kolaylığından ötürü çözelti polimerizasyonu daha çok tercih edilir.

Bu 2 farklı proseste farklı verim ve hızlar ölçülür. Örneğin kütle polimerizasyonunda, reaktanlar arası uyumsuzluktan ötürü reaksiyon başlarında sistem heterojen olur yada polimerizasyon heterojen bir sistem oluşturur. Bu nedenle nihai ürünün kompozisyonu, reaktanların bir fazdan diğerine difüzyon hızları ile kontrol edilir [55,56]. Ayrıca viskozite artışı çok hızlı olduğundan kontrol edilmesi zordur. Ancak çözelti polimerizasyonunda, reaktanların birlikte çözünerek tek faz oluşturmasıyla, uyumsuzluk

(heterojenlik sorunu), ortadan kalkar. Üretan sentezlerinde, N,N'-dimetil asetamid (DMAc), dimetilformamid (DMF) gibi dipolar aprotik çözücüler kullanılır. Çözelti polimerizasyonu da tek yada 2 adım prosesi olabilir. Reaksiyon sonunda, çözücü ortamdan uzaklaştırılarak madde saflandırılır. Ancak kullanılan çözücülerin (örneğin N,N dimetil asetamid k.n:164-167°C) kaynama noktaları yüksek olması ayrıca çöktürme ve yıkama işlemleri sırasında TPU'nun ortamda bulunabilecek safsızlıklardan etkilenebileceğinden bu yöntem ile çalışılması zordur. Poliüretan üretiminde ön polimer prosesi daha çok kullanılır. Bu proseste, poliol diizosiyanatın fazlasıyla reaksiyona sokularak, diizosiyanat sonlu, molekül ağırlığı (poliolün molekül ağırlığı ve 2 reaktanın oranına bağlı olarak) 1000-5000 arasında ön polimer elde edilir. Elde edilen ön polimer viskoz likit yada düşük erime noktalı katı haldedir. İkinci adımda ön polimer, yüksek molekül ağırlıklı polimer elde etmek üzere diol veya diamin zincir uzatıcı ile reaksiyona sokulur. Bu adım "zincir uzatma" olarak ta bilinir [57]. İki adımda elde edilen poliüretanın yapısı, tek adımda elde edilenden daha düzenlidir. Bunun nedeni, poliollerle, diizosiyanatın ilk önce reaksiyona girerek oligomeri oluşturması ve daha sonra zincir uzatmanın olmasıdır. Bu yüzden polimer zinciri "hardsofthard" olarak dizilirken, tek adımda gelişigüzel dağılım gözlenebilir. Bu yüzden 2 adım prosesinde hard segment boyutu dağılımı, tek adımdakinden daha dardır [58].



Şekil 2.4. Ön polimer (2 Adım) poliüretan prosesi [59].

Bir poliüretan elastomer bloğunda, kopolimerin hard segmenti (HS), zincir uzatıcının diizosiyanata katılmasıyla oluşur. Soft segment (SS) ise uzun, esnek polieter yada poliester zinciri içerir. Hard ve soft segmentler üretan grupları vasıtasıyla bağlanırlar. Oda sıcaklığında, düşük erime noktasına sahip soft segmentler, polar ve yüksek erime noktasına sahip hard segmentlerle uyumlu değildir. Bu yüzden poliüretan, yapısında bulunan soft ve hard segmentlerin kimyasal uyumsuzluğundan ötürü 2 fazlı mikro yapıya sahiptir. Hard, rijit segment, camsı yada yarı kristalin alanları oluştururken, poliöl soft segmentler, hard segmentlerin farklı oranlarda disperse olduğu amorf yada kauçuğumsu yapıdadır. Bu 2 fazlı mikro yapıda, HS, fiziksel çapraz bağlanma noktası iken, SS, elastik matrikstir. Bu mikro faz ayırımının neticesinde yüksek modül ve yüksek reversible deformasyon gibi iyi fiziksel ve mekanik özellikler gösterirler. HS'lerin erime sıcaklığının üzerinde ısıtılmaları durumunda polimer, homojen viskoz eriyik hale gelerek enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyon, üfleme ile kalıplama vb. gibi termoplastik tekniklerle işlenebilmektedir. Poliüretanlar, termoplastik olarak işlenebilen homojen ilk elastomerlerdir. Bu faz ayırımının derecesi, hard/soft segmentlerin ağırlık bakımından oranına, zincir uzatma reaktifinin tipine, soft segmentin tipine ve molekül ağırlığına, üretan bağları arasındaki H bağı olumuna, proses ve reaksiyon şartlarına bağlıdır [59-62] .

2.3.2.2. Termoplastik Poliüretanların Kullanım Alanları

1990'lı yıllarda dünyada toplam 100 milyon ton plastik üretilmiştir. Polietilen, polivinilklorür, polipropilen ve polistirenden sonra 5 milyon ton ile poliüretan 5. sırada yer almıştır [63].

Poliüretan elastomerler, termoplastik elastomerler içerisinde en çok kullanımı olanlardan biridir. Poliüretanın elastomer olarak üretimi her zaman köpük olarak üretiminden daha azdır. Poliüretanı avantajlı kılan özelliklerinin başında, yüksek modül, kimyasallara dayanım, aşınmaya karşı yüksek dayanım, yüksek yapışma, mükemmel mekanik ve elastik özellikler, kan ve doku ile uyumlu olması sayılabilir.

Tablo 2.2'de çok kullanılan bazı termoplastik poliüretanların ticari adları ve üreticileri verilmiştir.

Tablo 2.2. Ticari Termoplastik Poliüretan Adları ve Üreticileri [49].

TPU Ticari Adı	Firma Adı
Desmopan	Bayer
Elastollan	BASF
Pellethane	Dow Chemicals
Estane	BF Goodrich Company
Q-Thane	Uniroyal Chemical Company

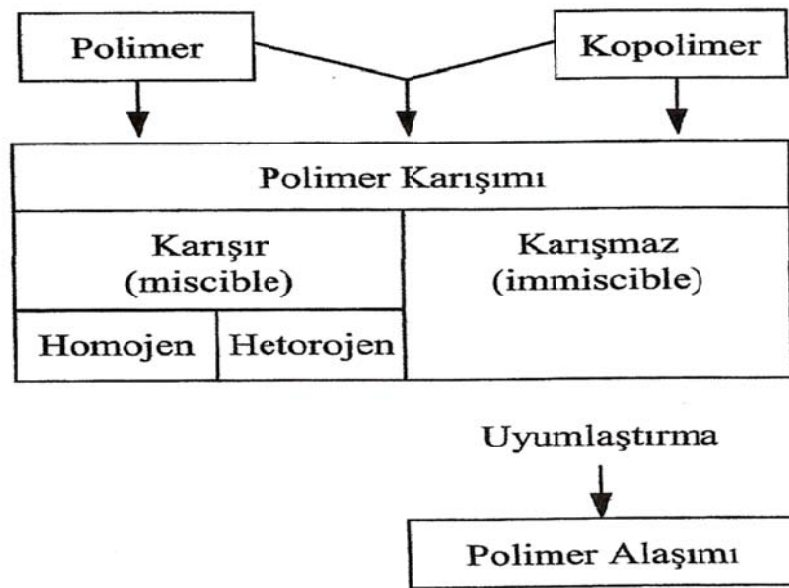
2.4. Polimer Karışımları

2.4.1. Polimer Karışımları ve Alaşımlarına Giriş

“İki polimer bir polimerden daha iyidir”. Alaşımlar iki veya daha fazla malzemenin karışımı ile elde edilir. Saf malzemenin özelliklerini arzu edilen yönde geliştirmek için alaşım yapılır. Plastiklerde arzu edilen özellikleri, hafiflik, mukavemet, elastiklik, kimyasallara dayanıklılık, ucuzluk, çevre dostluğu, elektrik iletkenliği, işlenebilirlik, kalıplanabilirlik, biyolojik ortamlara uyumluluk, çarpma mukavemeti ve bu gibi konular kapsar.

Polimer karışımları mühendisliği ve teknolojisi ise henüz çok yenidir. Çoğu alaşımın 40-50 yıllık bir geçmişi vardır. Hangi özellik için nasıl bir karışımın gerektiğinin yanıtı her zaman açık değildir. Polimerik malzemelerden üretilen malzemeler pek çok özellikleriyle giderek daha çok ilgi çekmektedir. Ancak, bir malzemenin bazı özelliklerinin bir polimere, diğer bazı özelliklerinin ise başka bir polimere benzemesini isteyebiliriz. Böyle durumlarda yeni monomerlerden polimerizasyon veya kopolimerizasyon tekniği ile yeni bir malzemenin üretilmesi gerekmektedir. Bu yöntemlere başka bir seçenek de, mevcut farklı iki polimerin belli oranlarda karıştırılması ile istenilen özelliklerde yeni bir malzeme üretilmesidir. Bu şekilde üretilen yeni polimerik malzemeler; polimer karışımları olarak adlandırılmaktadır. Polimer karışımları, amaca uygun özelliklerde polimerik malzemeler hazırlamak, var olan ürünün özelliklerini geliştirmek ve maliyeti düşürmek amacıyla üretilirler.

Açıklamaya ihtiyaç duyulan bir başka terim is “polimer alaşımları”dır. Karışmayan morfolojik ve fazlar arası uyumlaştırma yapılan karışımlardır. Yani normalde polimer alaşımları karışmaya karışımlardır. Bunlara üçüncü bir bileşen ilave edilerek birinci ve ikinci bileşenin uyumluluğu artırır. Şekil 2.5'te polimer alaşımı ve karışımlar arasındaki ilgi gösterilmektedir [42].



Şekil 2.5. Polimer alaşım ve karışımlarının şematik gösterimi [42].

2.4.2. Polimer Karışımlarının Tarihsel Gelişimi

Sert ve kırılgan malzemelerin sağlamlaştırılmasında iki yaklaşım ön plana çıkmıştır. Birinci yaklaşımda yeni homo ve kopolimerler sentezleyerek sağlam polimerler üretilmektedir. Bu yaklaşımdan hareketle yeni monomerler sentezlenmiş ve bunlardan polikarbonatlar, polieterketonlar, gibi yeni polimerler elde edilerek uygulama alanına girmiştir. Diğer yaklaşım ise polimerleri karıştırmaktır. Ucuz olan bu ikinci yöntemin de kendi içinde zorlukları vardır.

Tablo 2.3'te temel termoplastiklerin ticarileşme tarihleri verilmiştir. Bu tablonun amacı plastik endüstrisindeki gelişme basamaklarını gözönüne sermektir.

Açıkçası plastik endüstrisi daha karmaşık bir sisteme doğru ilerlemektedir. Gelecekte çok bileşenli ya da çok fonksiyonlu karışımların yapılarında büyük bir gelişim görülecektir [42].

Tablo 2.3. Sentetik polimerlerin ticari olarak kullanım tarihleri.

Yıl	Kod	Polimer	Üretici Firma
1927	PVC	Polivinilkorür	B.F. Goodrich
1930	PS	Polistiren	I. F. Farben DOW chem
1936	PMMA	Polimetilmetakrilat	Rohm Haas
1936	PA-6.6	Poliamid -6.6	Dupont
1939	LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen	ICI
1946	PTFE	Polietrafloretilen	Dupont
1948	ABS	Akrilonitril bütadien stiren	Rohm Haas / I G Farben
1954	PU	Poliüretan	Bayer / Dupont
1954	HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen	Hoechst
1954	PET	Polietilentreftalat	ICI
1956	PA6	Poliamid	Allied
1957	PP	Polipropilen	Phillips Petrol
1958	PC	Polikarbonat	GEC /Bayer
1963	PI	Poliimid	Dupont
1965	SBS	Stiren bütadien stiren	Shell
1969	PBT	Polibütadientreftalat	Celanese
1978	PEEK	Polietereterketon	ICI
1982	PEI	Polieterimid	GEC
1986	PISO	Poliimidsulfon	Celanese

2.4.3. Polimerleri Karıştırmanın Amaçları

Hiç şüphesiz ki karışmanın temel nedeni birleştirme, güçlendirme ve ekonomidir. Eğer bir malzeme istenilen özellikleri ile daha ucuza imal edilebiliyorsa üretici bunu rekabet için kullanmalıdır. Genelde aşağıdaki sebepler buna etkindir:

- Polimerlerin performansını daha ucuz bir polimer ile seyrelterek yükseltmek
- Bir malzemenin tüm özelliklerinin geliştirilmesi
- Karışımın bileşimini tüketici isteklerine göre ayarlamak
- Endüstriyel ve kentsel plastik atıkların tekrar değerlendirilmesi
- Birbiriyle etkileşen polimerlerden yüksek performanslı bir karışım oluşturma.

Polimer alaşım ve karışımlarının %65'i reğine üreticileri tarafından %25'i birleşim şirketleri tarafından geri kalanı ise çeviriciler tarafından üretilir. İdeal karışımın hazırlanması için karışımı oluşturacak polimerin fiziksel ve kimyasal özellikleri çok iyi bilinmesi gerekmektedir. Dolayısı ile karışımı oluşturacak polimerin seçimi, karışımın amacı, kullanım yeri, katılacak uyumluluk maddesinin seçimi, karıştırma yöntemi ve ekonomisi gibi kriterlerin çok iyi araştırılması gerekmektedir. Dünyada yıllık olarak 4500 polimer alaşım ve karışım patenti yayınlanmaktadır. 1979-84 yılları PBT (polibutadien tereftalat) için pek çok patent alınmıştır. Tablo 2.4 'te ise polimer alaşım ve karışımların patentleşmesinde özelliklere göre dağılımları verilmiştir. Matris modifiye polimer arasındaki ilişki tablosunda da (Tablo 2.5) gösterildiği gibi çoğu durumda karıştırma etkileri açık değildir. Her hangi bir mühendislik reğinesine elastomer eklenmesi darbe mukavemetini arttırır. Yüksek modüle sahip bir polimerin düşük modüllü polimerin eklenmesiyle rijitlik artabilir. Polimerin performansı, karışımı oluşturan maddelerin moleküler parametrelerine, ana faza ve morfolojik dağılıma bağlıdır.

Tablo 2.4. Polimer karışımlarının patentleşmesinde özelliklere göre dağılım [42].

Özellikler	%
Yüksek darbe dayanımı	38
İşlenebilirlik	18
Gerilme direnci	11
Sertlik	8
Yanabilirlik	4
Kimyasal direnç	4
Isısal kararlık	3
Diğer	14

Yukarıdaki tablodan da görüldüğü gibi polimer karışımlarının alaşımı ve incelenmesinde en çok darbe dayanım özelliği çalışılmıştır. Bunu işlenebilme özelliği gerilme direnci gibi diğer özellikler göstermektedir.

Polimer alaşım ve karışımlarının üretiminde en temel ve zor iş istenilen tüm özellikleri ile malzemenin geliştirilmesidir. Bu karışımın bileşenlerinde ilk polimer, ikincisinin eksiklerini giderecek ya da tam tersi şekilde seçilmesiyle oluşturulur. Sonuç olarak polimer karışımlarının ve alaşımın sayısı gün geçtikçe büyük bir gelişim görölmektedir [42].

Tablo 2.5. Matris ve modifiye polimeri arasındaki ilişki [42].

Özellik	Matris	Modifiye polimer
Darbe mukavemeti	PVC, PP, PE, PC, PA	ABC Strien bütadien stre (SBS) EPDM stiren akrilonitril (SAN.), Yüksek darbe dayanımlı polistiren (HIPS)
Sağlamlık	PC, PA, ABS, SAN	PEI, PPE, PC,
Alev geciktiricilik	ABS, Akrilik, PA, PC	PVC, Aromatik PA
Kimyasal direnç	PC, PA, PPE	Polisülfat
İşlenebilirlik	PVC, PE, PA, PC	PA, Akrilik, klorlanmış polietilen (CPE), PTFE, PE, etilen vinil alkol (EVOL)

2.4.4. Karışım Metotları ve Nedenleri

Karışım metotlarına bakacak olursak bunları aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz:

- Mekanik karışım,
- Lateks karışım,
- IPN (karşılıklı iç içe geçmiş polimer ağı) teknolojinin diğer metotlarını değiştirme,
- Monomer(lerin) diğer bir karışım bileşeni için çözücü olarak kullanılan ve IPN 'lerde veya HIPs (darbe dayanımlı polistiren)'teki polimerizasyonu,
- Toz karışım,
- Müşterek çözücünün erimesi, daha sonra film dökümü, donma veya püskürtmeli kurutma.

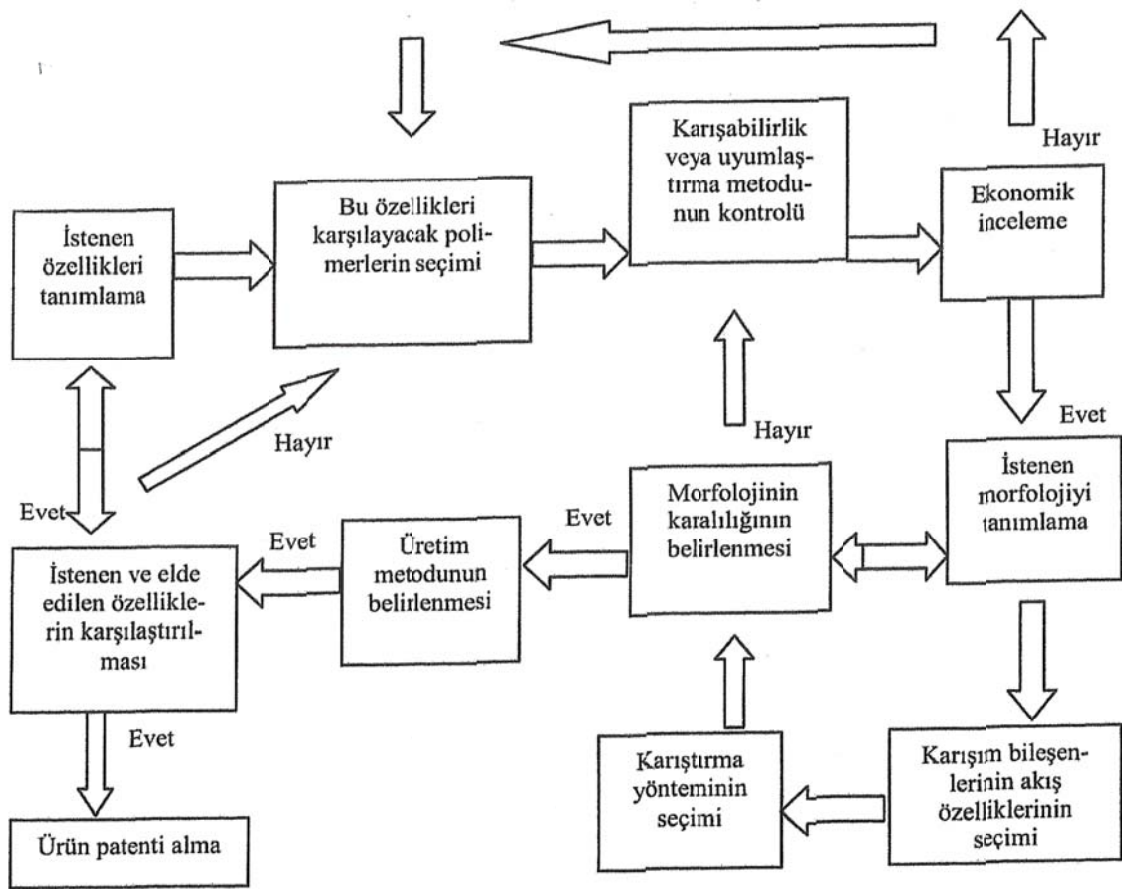
Ekonomik sebeplerden dolayı mekanik karışım daha ön plana çıkarmaktadır. Birleştirme işleminin, metotlarını tartışmadan önce, uyum işlemleri düşünülmelidir. Çoğu uyumlaştırıcılar blok, veya aşılı kopolimer ve polimerik çözücüleridir. Bunlar sentez edilmiş, yapısı iyileştirilmiş sonra da polimer karışıma eklenmiştir.

Son yıllarda plastiklerin işlemlerinde en çok ekstrüzyon yöntemi kullanılmıştır. Bunun nedeni ise termoplastiklerin sağlamlaştırılması esnasında kauçuksu fazın dağılımı ile plastik matrisin kristal yapısında çok fazla değişiklik yapılmadan gerçekleştirilmesidir.

Ticari polimer alaşımı ve karışımlarının karıştırılmasında en çok kullanılan yöntem ekstrüzyon yöntemidir. Bu yöntem çift vidalı veya tek vidalı makinelerde gerçekleştirilir. Çift vidalı ekstruder, tek vidalı ekstrudere nazaran daha çok kullanılır. Bunun nedeni ise, çift vidalı ekstruderde yapılan karışımın daha homojen olması, temizliğinin daha kolay yapılması, işlem kolaylığı ve zaman gibi üstün özelliklerinin olmasıdır. Anacak pahalı bir makinedir. Tek vidalı ekstruder ise diğerine kıyasla daha uc yapılan karışımın daha homojen olması, temizliğinin daha kolay yapılması, uz olması, sağlamlığı vida alternatifliği gibi avantajlara sahiptir. Bunun yanı sıra kontrol zayıflığı, uzun ikamet Zamanı (vida içinde kalma süresi) gibi dezavantajlı taraflar da vardır. Termoset reçinelerinin sağlamlaştırılmasında farklı bir durum söz konusudur, Bu sağlamlaştırma olayının tam olarak nasıl gerçekleştirildiği henüz tam olarak aydınlatılamamıştır. Genelde bilinen durum, sağlamlaştırılacak. termoset reçinenin, karışımın hazırlanmasında kritik işlem, çapraz bağlanma işleminde sağlamlaştırmayı gerçekleştirecek olan ikinci bileşenin kauçuk faz ayrılması göstermemesidir. faz ayrılması işlemi bu işlemdeki en önemli sorundur. Bu durum hem kinetik hem de termodinamik etkenlere bağlıdır. Bu sahadaki araştırma çalışmalarının başlıca amacı, bu termodinamik faktörleri saptamak, karışıma katılan malzemelerin morfolojilerini belirlemek ve onların bu karışımlardaki etkilerini kontrol etmek yönünde yoğunlaşmaktadır [42].

2.4.5. Polimer Karışımlarının Tasarımı

Daha iyi bir karışımın geliştirilmesine temel bilgilerin nasıl yardımcı olabileceği hususunda sorunlar mevcuttur. Bu, esasında basit şiddetle şiddetle tartışılabilir bir sorudur. Hem rehberliği takip edip yorumlayacak hem de temin edecek bir durum söz konusudur. şekil 2.6'da bir polimer karışımının hazırlanmasında dikkat edilmesi gereken kuralları içeren işlem akış grafiği verilmiştir.



Şekil 2.6. Polimer karışımlarının geliştirilmesinde uygulanan aşamalar[42].

Adım 1. İdeal karışımın sahip olması gereken karışımın fiziksel kimyasal özelliklerini tanımlamak.

Adım 2. İhtiyaç duyulan davranışın bir kısmını temin edebilecek polimerlerin seçimi

Adım 3. Seçilen polimerlerin avantajları ve dezavantajlarını orta koymak. Gerekli özellikleri sağlayacak kapasiteye sahip alternatif adaylar bulmak.

Adım 4. Aday listesinde özelliklerin en uygun bütünlüğünü temin eden polimerlerin seçimi.

Adım 5. Seçilen polimerlerin karışabilirliğini ve/veya onları uyumlu hale getirecek bir metodun tespiti

Adım 6. Polimer, uyumlaştırma ve karıştırma maliyeti de dâhil olmak üzere ekonomi ile beraber şekillendirme, bakım, uzun ömürlülük. vb. etkilerin araştırılması. Eğer maliyet engelleyici ise, Adım 4' e dönülmesi ve başka polimer çifti seçilmesi.

Adım 7. Bitmiş olan ürünün en uygun performansını temin edecek ideal morfolojinin tanımlanması.

Adım 8. Karışım bileşenlerinin konsantrasyonu, uyumlaştırıcı miktarı, yoğunluğu ve reolojik özelliklerinin seçimi.

Adım 9. Kararlı morfolojik yapının belirlenmesi mesela kontrollü soğutma oranı, kristalizasyon, kimyasal reaksiyon.

Adım10. Kesin morfolojik yapıyı elde edecek en uygun fabrikasyon metodunun seçimi. Eğer morfoloji optimizasyonu için gerekli olan bu özellik ile uyuşmaz ise, adım 8'e dönülmesi.

Adım 8 ve 10 çok önemlidir. Çoğunlukla üretici, teknolojinin modernizasyonu için gerekli sermaye maliyetini karşılamaya isteksizle ve üretim metodunu yüksek kapasitede kullanmayı tercih ederler. Bu unsurlar polimer karışımlarının üretimin önem arz etmekte ve dikkat edilmesi gereken bir husus olmaktadır [42].

2.4.6. Uyumlaştırma ve Uyumlaştırıcı Önemi

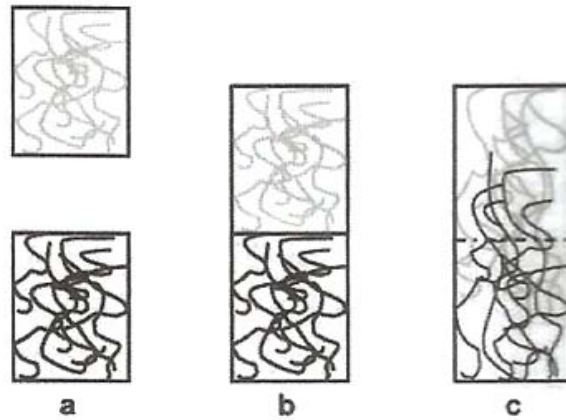
Birleştirme işleminin metotlarını tartışmadan önce, uyumlaştırma işlemleri düşünülmelidir. Uyum sağlayıcı, klasik emülsiyon teknolojisindeki emülsiyonlaştırıcı ile benzer rolü yapar. Uyum sağlayıcı polimer karışımlarının morfolojisinin kararlılığı ve yayılmış faz boyutlarının azalmasından dolayı karışıma girer. Bir tanım yapmak gerekirse, “kimyasal ve fiziksel yöntemlerin herhangi birisiyle karışımı oluşturan bileşenlerin morfolojisini veya fazlar arası modifikasyonunu değiştirme işlemine uyumlaştırma” denir.

İki polimer karışımında dağılımı arttıran bu tip maddelere uyuşmayı sağlayabilen maddeler denir. Plastiklerin kauçuklarla yapılan sağlamlaştırılmasında tatmin edilen sonuçların elde edilmesi için temel koşul, kauçuksu fazın plastik matrisi içerisinde son derece homojen dağıtılmasıdır. Kauçuksu kısmın ucu, plastik matris içerisinde yeterli bir çözünürlük parametresine sahip olması gerekir ki plastik malzeme ile yeterli yapışmayı sağlayabilsin.

Başka bir ifade ile A ve B polimerlerinin karışımı için en genel uyumlaştırıcı tipleri, A ve B'nin blok kopolimerleridir. Blok kopolimer, kopolimerin blok kısımlarının ilgili homopolimer fazında çözülmesi ile kovalent bağları oluşturarak polimer fazlarındaki yüzeylerarası gerilimi azaltır. Ticari karışımlarda ağırlıkça %5-15 uyumlaştırıcı

kullanılır. Herhangi bir rijit polimer için böyle kuvvetli bağlanmayı sağlayacak kauçuk seçimi sınırlı olmakta ancak karışımın gerçekleştirilmesinde kullanılacak olan ikinci bileşenin uyuşabilir olması veya uyumluluğu sağlayacak blokların yer alması gerekir.

Çoğu yaygın uyumlaştırıcılar blok veya aşılı kopolimer ve polimerik çözücülerdir denmişti. Bunlar sentez edilmiş, dikkatlice yapısı iyileştirilmiş, sonra da polimer karışımına eklenmiştir. Uyumlaştırma işlemi karmaşık kimya ve yaygın bir araştırma programını içerir. Birbiri ile uyumsuz iki polimer karıştırıldığında, daha fazla ara yüzey yaratılır ve sistemin serbest enerjisi artar. Bunun sonucunda, iki farklı dağıtılmış polimer damlacıkları karıştırıldığında birbiri ile hızla topaklaşır ve faz yapısı irileşir. Bu da uyumlaştırıcı kullanılarak önlenir. Bir uyumlaştırıcı, yüzeyler arası gerilimi azaltır, yüzeyler arası yapışmayı iyileştirir, karıştırma sırasında çok iyi dağılmayı sağlar ve işleme sırasında yapıyı kararlı kılar. Şekil 2.7 'de iki farklı polimer zincirlerinin birbiri içerisinde nasıl dağıldığını gösteren temsili şekil verilmiştir [42].



Şekil 2.7. Polimer zincirlerinin birbiri içerisinde dağılımları [42].

Çokfazlı morfolojinin karışımların mekanik özellikleri üzerinde dikkate değer bir etkisinin olduğu çok iyi bilinmektedir [2]. Bunların özelliklerini geliştirmek için karışım komponentleri üzerinde harekete geçen uyumlaştırıcıların kullanımı zorunludur. Polaritedeki büyük farklar ve yüksek ara yüz gerilimleri nedeniyle özellikle, PP/TPU karışımları son derece uyumsuzdur. Ortaya çıkan çokfazlı morfoloji çoğu zaman karışımlarda zayıf mekanik ve termal özelliklere yol açar [3]. Reaksiyon yoluyla bir uyumlaştırıcının oluşumu veya bunun eklenmesi ara yüz gerilimini ve bütünleşme

davranışını azaltır [64]. Ara yüz uyumlaştırıcıları daha ince yayılım ve daha geniş ara yüze neden olurlar ki, bu da çok daha fazla ara yüz bölgesi içeriğine yol açar. Ara yüz boyunca daha etkili gerilim aktarmasından sorumlu olan daha güçlü ara yüzler de üretebilirler.

Bugüne kadar, maleik anhidrit-graft edilmiş PP (PP-g-MA), primer amin işlevselleştirilmiş PP (PP-g-NH₂), sekonder amin işlevselleştirilmiş PP (PP-g-NHR), etilen vinil asetat (EVA) kopolimer vb. dahil olmak üzere, birçok uyumlaştırıcı bu amaçla kullanılmıştır ve PP/TPU karışımlarının farklı özellikleri üzerinde yararlı oldukları bulunmuştur [65,66]. PP-g-MA olayında ise, polar olmayan omurga ve polar maleik anhidrit dal zincirlerinden oluşur. Özellikle, PP-g-MA eklenmesinin iki karşı denge etkisi vardır; örneğin, PP'nin erime viskozitesinin düşürülmesi ve PP fazının artırılması. Bunların her ikisi de PP ile TPU fazı arasındaki uyumu etkin bir şekilde geliştirebilir [7].

2.4.7. Termoplastik Poliüretan Karışımları

Birçok polimerin TPU ile fiziksel özelliklerini ve dayanıklılığını (tokluk) arttırmak için harmanları hazırlanır. TPU polar termoplastiklerle (polikarbonat, akrilonitril butadien stiren kopolimer) çok uyumludur. TPU-polikarbonat harmanı otomotiv sanayinde sıklıkla kullanılmaktadır. TPU'ya %30 oranında inorganik dolgu maddeleri (fiber, tozlar) ilave edilerek kuvvetlendirilip, desteklendiğinde, cam elyaf destekli TPU (RTPU) elde edilir. Birçok araştırmada, poliüretanın ikinci bir polimer ile harmanları oda sıcaklığında karıştırma, ön ısıtma-karıştırma ve ön karıştırma metotları ile hazırlanmış, elde edilen harmanların termal kararlılıkları incelendiğinde, artan sıcaklıkların kimyasal yapıyı olumlu etkilediği ve degradasyon sıcaklığının, oluşan zincirler arası çapraz bağlanmalar neticesinde arttığı görülmüştür. Bundan başka bir çok çalışmada çift vidalı ekstrüderin, vida üzerinde bulunan yoğurucu parçaların konfigürasyonlarına bağlı olarak, karıştırmada etkili olduğu görülmüştür. Bütün karıştırma işlemleri, azot atmosferinde yapılarak, oksijenin, oksidatif degradasyonu engellenmiş olur [67-69].

2.4.7.1. Termoplastik Poliüretan Karışımlarına Örnekler

1- Termoplastik poliüretanın (TPU), poli vinil klorür (PVC) ile farklı oranlarda harmanları hazırlanmıştır. PVC'nin en önemli dezavantajı termal stabilitesinin düşük olmasıdır. Plastifiyanlı PVC'nin düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip ve uyumlu bir polimerle harmanı hazırlanarak çarpma dayanımının artırılması asıl amaçtır. Bunun yanında PVC'nin alev geciktirici özelliğiyle TPU'daki bu eksiklik takviye edilebilir. Harmanların termal stabilitesi, gerilme dayanımı, kopma anında uzama değeri ve aşınma dayanımı TPU miktarı arttıkça, artar [70].

2- Çok yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE)-poliüretan harmanları hazırlanırken karşılaşılan en önemli 2 sorun, molekül ağırlıkları arasındaki büyük fark ve polaritelerinin farklı olmasıdır. Polietilenin eriyik halinde harmanlanması, yüksek viskozite sorununa yardımcı olur, ancak fiziksel çapraz bağlanmaları arttırabilir. UHMWPE, polar değildir. Bu harmanın faz ayrımı olmadan hazırlanması için polietilen-graft maleik anhidrit (PE-g-MAH) uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Harmanlar, farklı uyumlaştırıcı oranlarıyla, çift vidalı karıştırıcıda, yüksek kesme hızı uygulanarak hazırlanmıştır [71].

3- TPU'nun poliolefinlerle harmanları, maliyeti düşürmek, TPU'nun termal stabilitesini arttırmak mekaniksel özelliklerini (dayanıklılık, modüller, sertliğini) ve proses performanslarını arttırmak için hazırlanır. Poliolefinlerle- TPU'nun harmanları ise çarpma dayanımı, adhezyon, boyanabilirlik özelliklerini geliştirdiği için hazırlanır [72].

Uyumsuz olan bu polimer çiftinin harmanlarının hazırlanmasında poliolefinlerin anhidrit, asit, akrilatlar ile graft veya random kopolimer bileşiklerinin uyumlaştırıcı etkileri görülmüştür [73-76]. Çift vidalı ekstrüderde 2 yoğurucu kısmın bulunması eriyik harmanlarında önemli bir etki yapmaktadır [77]. 190-230°C'de çalışılır.

Daha önceki çalışmalarda belirtildiği gibi graft polipropilen bileşikler (PP-g-NH₂, PPg-NHR, PP-g-MA) hazırlanır ve harmanlarda yaklaşık olarak %10 oranında uyumlaştırıcı olarak kullanılır [78,79].

2.4.8. Polipropilen Karışımları

Polipropilenin önemli bir ayrıcalığı, dört önemli imalat işlemi ile de işlenebiliyor olmasıdır. Bu dört işlem, kalıplama, ekstrüzyon, film ve fiber işlemleridir. Bilinen polimerlerin çok azı bu dört işlem ile işlenebilir. İzotaktik polipropilen (İPP) 'de CH_3 grupları zincirin bir tarafında sindiyotaktikte iki tarafta, ataktikte geliş- güzel olarak dizilidirler. Oda sıcaklıklarında darbeye dayanıklı malzeme elde edebilmek için PP-polietilen ve PP-kauçuk karışımları yapılmıştır. Kauçuk ile yapılan karışımlarında, kauçuk fazı PP bölgelerinin etrafını sararak darbe sırasında malzeme içine giren enerjiyi yutar. Kauçuk fazı esnek olduğu için kırılmadan büyük şekil değişimlerine maruz kalabilir. İzotaktik PP bölgeleri ise rijittir ve yüksek kuvvetlere, gerilmelere maruz kalabilir. Kısacası, PP-kauçuk alaşımları, esnek ve rijit bölgelerin mikroskopik ölçeklerde birbiri içine girdiği malzemelerdir. Bu alaşımlarda çok önemli olan bir nokta, PP ve kauçuk bölgelerinin birleştikleri ara yüzeylerdir. Bu yüzeylerin kusursuz olması malzemenin mekanik ve diğer özelliklerini etkiler.

İleri teknoloji malzemeleri olarak PP karışımlarında yüksek çekme ve eğilme mukavemeti ve çarpma mukavemeti gelir. %20-60 oranında polifenilen eter (PPE), Poliamid (PA) veya poliester ile yapılan alaşımlar bu özelliklerin çok tatminkar olduğu sonuçları vermiştir. Bu malzemeler özellikle otomotiv endüstrisinde motor taşıyıcılarında kullanılmaktadır. Yapıştırıcı kullanmadan ısıtılarak yapıştırılan plastikler için de PP karışımları kullanılır. Isıtılarak birbirine tutturulan çatı kaplamalarında (plastik kremit) %25-95 oranında amorf polioksietilen ve % 5-75 oranında kristal yapılı izotaktik PP kullanılır. Ayrıca, az miktarda yağ ve parafin kullanılır.

Ticari yönden geçerli bir karışım yapmak için mutlaka uyumlu polimer veya kopolimer seçilmeli ya da bunların uyumluluğunu sağlayacak üçüncü bir bileşen yani uyumluluk maddesi kullanılmalıdır [42].

2.4.8.1. Polipropilen Karışımlarına Örnekler

1- PP ve PE normalde uyumsuz karışımlardır. Bunların uyumluluğunu sağlamak için EPR ilave edilir. Etilen-propilen kopolimerindeki propilen grubu, polipropilen ile

karışım sağlar, etilen grubu ise polietilenle karışabilirliği sağlar ve dolayısı ile PP' in PE ile olan uyumsuz karışımı EPR ile uyumlu hale getirilir [42] .

2- PP ve PS Polimer karışımları için blok kopolimerini uyumluluk maddesi olarak kullanmışlardır. Bu blok kopolimerde %50 PS ve %50 PP oranlarında kopolimerizasyon yapılmıştır. PS/PP blok kopolimerinin uyumluluk maddesi olarak kullanılması karışımın darbe mukavemetini arttırmıştır [80].

3- PP/PA6 bir çalışmada elastomerler modifiye edilmiş PPPA Karışımlarının morfolojik ve mekanik özelliklerini incelenmişlerdir. Burada karışımın morfolojisini kontrol edebilmek için MA ile aşılınmış PP kullanmışlardır. PP-g-MA katılmasıyla karışımın morfolojisi ve mekanik özelliklerinden elastiklik modülü, akma mukavemeti, Izod çentikli darbe mukavemeti değerlerinde değişimler görülmüştür. Etilen propilen monomer (EPM) ilavesi ile de darbe mukavim artmıştır [81].

3. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Giriş

Tez çalışmasının deneysel kısmında, PP-g-MA (0-3-5-7-9-11 phr) içeren PP/TPU (75/25 ve 25/75) karışımları ergiyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmış, bileşimlerin karışımların mekanik ve aşınma özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

3.2. Kullanılan Malzemeler

0.905 g/cm³'lük (ASTM D1505) yoğunluğa, 4.5 g/10 dak'lık (230 °C/2.46 kg, ASTM D1238) eriyik akış hızına (MFR), 163 °C erime noktasına (DSC) (ASTM D3417) ve 42 MPa'lık (ASTM D638) kırılmada gerilme dayanımına sahip Polipropilen (PP) Petoplen^R MH 418 peletleri Petkim A.Ş.'den (İzmir, Türkiye) satın alınmıştır. 1.22 g/cm³'lük (ISO 1183) yoğunluk, 95 sertlik (Shore A, ISO 868) ve 52 MPa'lık (DIN 53504) kırılmada gerilme dayanımına sahip termoplastik poliüretan (TPU) Desmopan^R 1045D Covestro AG'den (Bayer) (Leverkusen, Almanya) temin edilmiştir. Ticari ismi ExxelorTM PO 1015 olan ve 0.9 g/cm³'lük (ExxonMobil Metodu) yoğunluğa, 150 g/10 dak'lık (230 °C/2.16 kg, ASTM D1238) eriyik akış hızına (MFR) sahip maleik anhidrit aşıllı polipropilen (PP-g-MA) ExxonMobil Co'dan (Teksas, ABD) temin edilmiştir.

3.3. Polimer Karışımlarının Üretimi

PP/TPU/PP-g-MA karışımları $D=16$ mm vida çaplı ve 40 uzunluk/çap (L/D) oranlı vidaları aynı yönde dönem çift vidalı bir ekstrüder (Gülner, Türkiye) ile ergiyik harmanlama tekniği ile üretilmişlerdir. İki kompozisyon 75/25 ve 25/75'lik PP/TPU

ağırlık oranı kullanılmış, PP-g-MA kompozisyonu tablo 3.1’de görüldüğü gibi 0-11 (phr) arasında değiştirilmiştir. Karıştırmadan önce PP, TPU ve PP-g-MA peletleri nemi uzaklaştırmak için 24 saat 80 °C’de bir etüvde önceden kurutulmuştur. Ekstrüderin altı bölgesinin sıcaklık profili besleme bölgesinden ısıtma bölgelerine doğru sırasıyla 50, 195, 200, 200, 195 ve 190 °C’de ayarlanmıştır. Ekstrüze edilen malzeme çubuk formunda kalıptan çıkarılmış, oda sıcaklığındaki bir su banyosundan geçirilmiş ve bir granülatör kullanılarak pelet haline getirilmiştir. Ardından 80 °C’de bir etüvde bir geceliğine kurutulmuştur. Daha sonra peletler 12 ml’lik bir mikro enjeksiyon kalıplama cihazı (Xplore IM 12, Hollanda) kullanılarak çekme, eğme, dinamik mekanik analiz ve aşınma testi numune şekillerine kalıplanmıştır. Kovan ve kalıp sıcaklıkları sırasıyla 205 ve 25 °C, enjeksiyon basıncı 7 bar seçilmiştir. Saf polimerler (PP ve TPU) kontrol numuneleri de aynı şekilde üretilmiştir.

Tablo 3.1. Numunelerin Kimyasal Bileşimi.

Numune Kodu	PP (ağ.%)	TPU (ağ.%)	PP-g-MA (phr)
PT0	75	25	0
PT3	75	25	3
PT5	75	25	5
PT7	75	25	7
PT9	75	25	9
PT11	75	25	11
TP0	25	75	0
TP3	25	75	3
TP5	25	75	5
TP7	25	75	7
TP9	25	75	9
TP11	25	75	11
PP	100	0	0
TPU	0	100	0

3.4. Mekanik Karakterizasyon

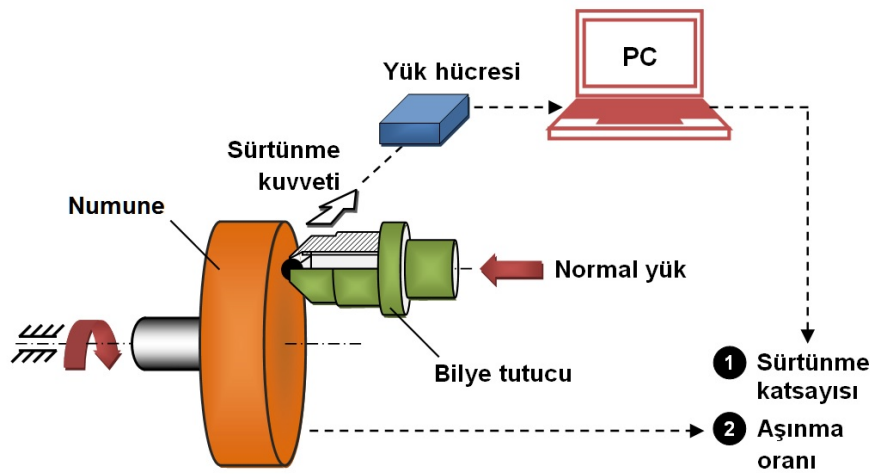
Çekme, eğme (üç nokta) ve dinamik mekanik analiz (DMA) testleri karışımların mekanik özelliklerini belirlemek için kullanılmıştır. Çekme testleri ASTM D638 standardı ve eğme testleri ASTM D 790 standardına göre, oda sıcaklığında (22 ± 2 °C), 50 kN yükleme hücresiyle donatılmış bir Shimadzu AG-XD universal mekanik test

cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çekme testleri, köpek kemiği (dog-bone) şeklindeki numuneler (tip-V) üzerinde 5 mm/dak piston kafa hızında gerçekleştirilmiştir. Eğme testleri için $12.7 \times 125 \times 3.2 \text{ mm}^3$ boyutunda numuneler kullanılmış, destek genişliği 80 mm, kafa hızı 1.5 mm/dak seçilmiştir. Ortalama değeri elde etmek için her bir testte üç numune kullanılmış ve standart sapmalar tespit edilmiştir. DMA deneyleri 1 Hz frekansta, tek ucu ankastre eğme modunda Perkin Elmer DMA 8000 cihazı kullanılarak yürütülmüştür. Testler -50°C 'den 178°C 'ye kadar değişen sıcaklık aralığında, 10°C/dak 'lık bir ısıtma oranında dikdörtgen numuneler ($4 \times 29 \times 3.2 \text{ mm}^3$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.5. Sürtünme ve Aşınma Testleri

Sürtünme ve aşınma testleri, kuru kayma şartları altında bir ball-on-disc tribometresi kullanılarak yürütülmüştür. Aşınma test düzeneğinin şematik hali Şekil 3.1'de görülmektedir. Yaklaşık 8 mm kalınlığında ve $\varnothing 29 \text{ mm}$ çapındaki disk numunelerin bir yüzü yaklaşık 7.5 mm kalınlığa ininceye kadar silisyum karbür (SiC) zımpara kağıdı ile ($R_a=0.21 \text{ }\mu\text{m}$ 'ye kadar) parlatılmış ve değişken hızda bir motorla tahrik edilen dikey döner bir tabla üzerine sabitlenmiştir. Aşınma testlerinde karşı malzeme olarak 17.2 GPa sertliğe sahip $\varnothing 5 \text{ mm}$ çapında Al_2O_3 bilyeler kullanılmıştır. Bilye malzemesi, yüksek sertliği ve tez çalışmasında kullanılan malzemelere karşı non-reaktif özelliğinden dolayı tercih edilmiştir. Hareketsiz bilye, döner diskin yatay pozisyonda kullanıldığı geleneksel pin/ball-on-disc aşındırma sistemlerinden farklı olarak, dikey döner diske karşı bir destek mekanizması kullanılarak yatay olarak yüklenmiştir. Benzer test düzeneğinin kullanıldığı farklı malzemeler üzerinde yapılan çalışmalara literatürde rastlanmaktadır [82-84]. Konfigürasyonun ana özelliği, aşınma oranı ve mekanizmasını değiştiren aşınma izindeki aşınma ürünlerinin (3. elemanlar) ortamdan uzaklaştırılmasına yardım etmesidir [85]. Numunelerin sürtünme katsayıları (CoF), 30 N kapasiteli bir yük hücresi ile ölçülen sürtünme kuvveti değerlerinden hesaplanmıştır. Yük hücresinden çıkış voltaj bir dijitalleştirici modüle (Mantracourt DSCSUEASC, UK) aktarılmış ve veri toplamak için bir yazılım (Instrument Explorer versiyon 1 build 6.8, UK) kullanılmıştır. Ortalama sürtünme katsayıları (μ_s) kararlı hal davranışının gözlemlendiği noktadan itibaren test süresinin sonuna kadar ölçülen değerlerin ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Uygulanan normal yük 2.5 N, aşınma izinin merkezindeki

kayma hızı 0.576 m/s (1100 d/d disk hızına karşılık gelmektedir) ve toplam kayma mesafesi 345 m'dir (10 dak'lık test süresine karşılık gelmektedir). Aşınma testleri atmosfer şartlarında (nisbi nem: $\%30 \pm 2$) oda sıcaklığında (22 ± 2 °C) yerine getirilmiştir. Testlerden önce karşı bilye ve numuneler etil alkolle temizlenmiş ve temiz basınçlı hava ile kurutulmuştur. Aşınma testlerinden sonra numunelerin aşınmış yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskopisi (SEM, LEO 440) ile gözlemlenmiştir. Numuneler, incelemenden önce iletkenlik için ince bir altın tabakası ile kaplanmıştır.



Şekil 3.1. Ball-on-disc test düzeneğinin şematik gösterimi.

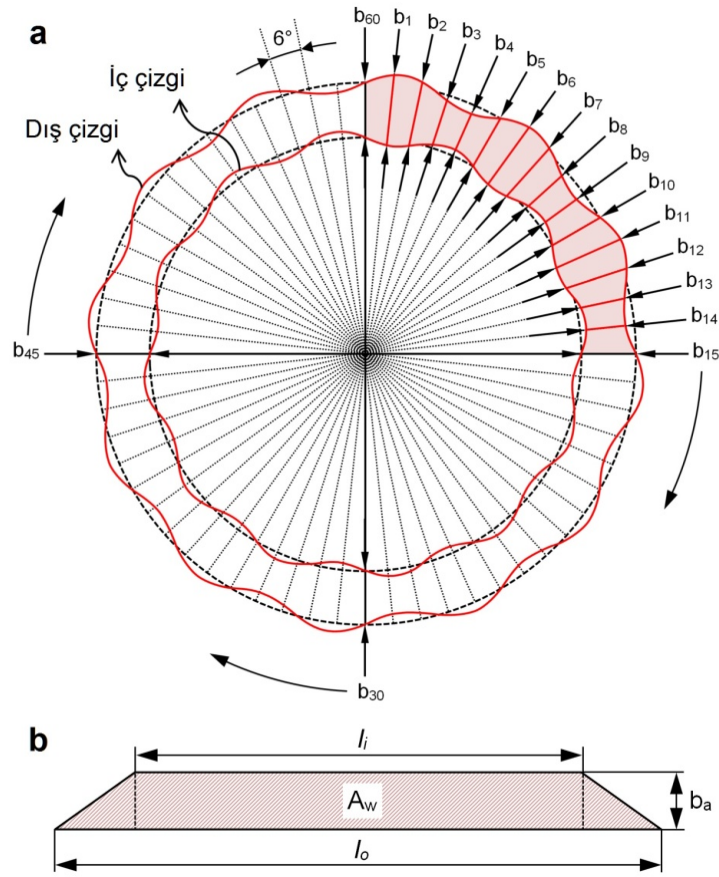
3.6. Aşınma Oranı Hesabı İçin Yeni Bir Sayısal Model

Geleneksel bir ball-on-disc aşınma testinde aşınma oranı numunenin testten sonra optik mikroskop altında aşınma izi genişliğinin (2D) veya bir profilometre ile aşınma izi kesit profilinin (3D) taranmasıyla ölçülür. Bütün metotların amacı aşınma hacmini doğru bir şekilde hesaplamaktır. 3D metotlarda, örneğin bir optik profilometre kullanılarak elde edilen derinlik ve iz genişliği boyutları, aşınma izinin kesit alanını hesaplamak için kullanılır. Ayrıca, bu değer aşınma izinin toplam çevresel uzunluğu ile çarpılabilir veya gerçek aşınma hacmini elde etmek için aşınmış yüzeyin tamamı üzerinde tarama yapılabilir [86]. Ancak, dikkate değer bir bilye aşınması olmadığını varsayarak, 2D metotlar, ASTM G99-95a Standardına göre aşınma izi genişliği, bilye çapı, dairesel aşınma izinin çevre uzunluğu, vb. veriler kullanılarak yapılan geometrik hesaplamalara dayanır ve bugün hala kullanılmaktadır [87-89]. Sınırlı sayıda veri kullanan bu metotlar

numunede homojen olmayan aşınma izi olduğunda hata verebilir. Benze şekilde, heterojen polimer karışımlarından oluşan numuneler her bir bileşenin kümелendiği yerlerde farklı aşınma miktarlarına sahiptir. Bu gibi durumlarda aşınmanın değerlendirilmesi için daha güvenilir ve tekrarlanabilir bir tekniğe ihtiyaç duyulmaktadır. Tez çalışması kapsamında, bu eksikliklerin üstesinden gelinebilmesi için yeni bir 2D model geliştirilmiştir. Değerlendirmenin ilk aşamasında aşınma izi üzerindeki 60 iz genişliği ölçümünün ortalaması (Şekil 3.2a'da görüldüğü gibi saat yönünde 6 derecelik aralıklarla) ve her bir numune için standart sapma (SD) değerleri görüntü analizi ve istatistiksel yazılım programı Digimizer (Digimizer v4.6.1, MedCalc Software, Ostend, Belçika) kullanılarak optik mikroskop görüntüleri üzerinden hesaplanmıştır. Yazılım standart sapmaları hesaplamak için formül (3.1)'i kullanır. b 6 derecelik aralıklarla ölçülen numuneler üzerinde aşınma iz genişliği, $\overline{b_n}$ 60 aşınma iz genişliği ölçümünün ortalaması ve n ölçüm sayısıdır. Ortalama aşınma iz genişlikleri teklif edilen modelin doğruluğunu kanıtlamak, standart sapmalar ise PP-g-MA'nın polimer karışımların karışım verimliliği üzerine etkisini değerlendirmek için kullanılmıştır.

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(b - \overline{b_n})^2}{(n-1)}} \quad (3.1)$$

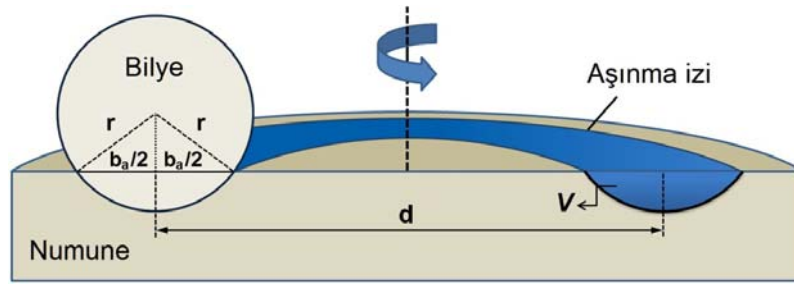
İkinci aşamada aşınma izlerinin iç ve dış çizgileri, Şekil 3.2a'da görüldüğü gibi, Digimizer kullanılarak görüntü işleme ile tespit edilmiştir. Numuneler üzerindeki aşınmış ve aşınmamış alanlar arasındaki kontrast ve/veya renk farklılıkları hatların kesin bir şekilde belirlenmesinde kritik bir rol oynamıştır. Bu aşamada renk ayarlamaları yazılımın izin verdiği ölçülerde görüntüler üzerinde yapılmıştır. Aşınma izinin iç ve dış hatlarının uzunlukları ve hatlar arasındaki alan yazılım tarafından elde edilmiştir. Her bir numune için ortalama aşınma iz genişliği Şekil 3.2 b'de görüldüğü gibi, basit ikizkenar bir yamuğun alan hesabı prensibine göre formül (3.2) kullanılarak hesaplanmıştır. Burada; b_a ortalama aşınma iz genişliği (mm), A_w iç ve dış çizgiler arasında kalan alan (mm²) olup, l_o ve l_i ise sırasıyla aşınma izinin dış ve iç hatlarının uzunluklarıdır (mm).



Şekil 3.2. a) Homojen olmayan bir aşınma izi üzerinden verilerin toplanması, b) aşınma izi için genişletilmiş ikizkenar yamuk alan modeli.

$$b_a = 2 \frac{A_w}{(l_o + l_i)} \quad (3.2)$$

Ortalama aşınma izi genişliği belirlendikten sonra aşınma hacmi kaybı ve aşınma oranı değerleri, Şekil 3.3'te gösterildiği gibi temas geometrisine göre, sırasıyla (3.3) ve (3.4) formüllerinin kullanılmasıyla hesaplanmıştır. Numunenin hacim kaybının belirlenmesi aşınmış dairesel izin kesit alanı ve çevresinin çarpımıyla gerçekleştirilmiştir. r karşı bilyenin yarıçapı (mm), b_a formül (3.2)'den hesaplanan aşınma iz genişliği (mm), V aşınma hacmi kaybı (mm³), K aşınma oranı değeri (mm³ N⁻¹ m⁻¹), P uygulanan yük (N) ve L ise kayma mesafesidir (m).



Şekil 3.3. Tribo çiftlerinin temas geometrisi.

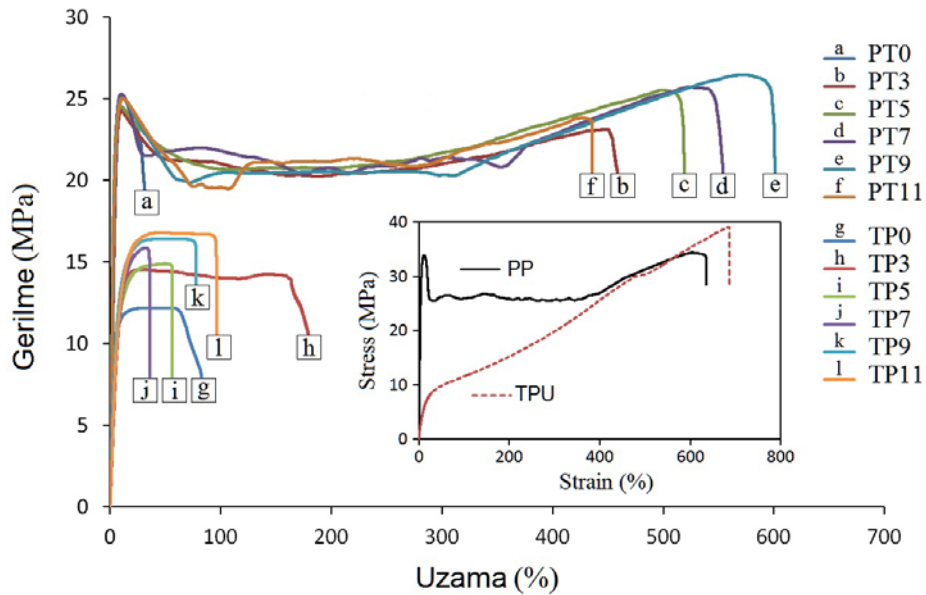
$$V = \left[\frac{\pi r^2}{180} \arcsin \left(\frac{b_a}{2r} \right) - \frac{b_a}{2} \sqrt{r^2 + \frac{b_a^2}{4}} \right] \pi d \quad (3.3)$$

$$K = \frac{V}{PL} \quad (3.4)$$

3.7. Çekme Testi Sonuçları

Farklı PP-g-MA içerikli PP/TPU karışımlarının çekme gerilmesi-uzama eğrileri Şekil 3.4'te görülmektedir. İlgili çekme test verileri ise Tablo 3.2'de listelenmiştir. Karışımların gerilme eğrileri saf PP ve TPU'nun gerilme eğrilerinin arasında kalmaktadır. TPU yumuşak bir elastomer olup, fonksiyonlendirilmiş PP ise sert bir plastiktir. Bu durum iki farklı çekme davranışını ortaya çıkarır. TPU, saf PP'ye (akmada 33.5 MPa) kıyasla düşük çekme gerilmesi mukavemetine (akmada 9.1 MPa) sahiptir. Doğal olarak, bir elastomerik malzeme içerisine katılan rijit malzeme miktarındaki artışın karışımın çekme gerilmesi mukavemetini artırması beklenir [1,6]. TPU fazı PP matrisinin tokluk özelliğini iyileştirirken, aksine PP, TPU matrisinin mukavemet ve modül değerlerini artırır. Eğer karışımlar arasında iyi bir uyum yakalanırsa, uzama ve mukavemet arasında iyi bir sinerji elde edilebilir [65]. Şekil 3.4'te, saf PP ve PP₇₅/TPU₂₅ karışımlarında, testin ilk aşamasında ciddi bir gerilme azalması göze çarpmaktadır. Bu durum, “boyun verme” dediğimiz kesitteki hızlı daralma ile ilişkilidir. Gerilmedeki azalmayı, hafif bir gerilme artışı takip eder (PT0 hariç). Bu durum ise boyun vermenin tüm numune boyunca yayılmasından kaynaklanır. Boyun verme olayının tüm boya yayılmasının ardından tekrar gerilmede bir artış olur ve ardından numune kırılır [90]. Bu özellik, numunelerdeki uzama miktarının saf TPU'nun kopma uzamasına yaklaşmasına neden olur. Diğer taraftan, uyumlaştırıcısı olmayan

PP₇₅/TPU₂₅ karışımı (PT0) ve PP₂₅/TPU₇₅ karışımları boyun oluşumu gözlenmeden kırılırlar. Saf TPU'nun aksine, düşük PP konsantrasyonlarında veya uyumlaştırıcı kullanılmadığında PP ve TPU arasındaki moleküler zincirlerin sınırlı deformasyon derecesinden dolayı kopma uzaması da düşmektedir. Bu durumda, matris ve dağılan faz arasındaki homojensizlik ve zayıf ara yüzey, gevrek kırılma davranışı görülmesine sebep olur. PP₇₅/TPU₂₅ karışımları PP₂₅/TPU₇₅ karışımlarından daha yüksek mekanik özellikler (çekme mukavemeti, elastik modülü) göstermektedir. Uyumlaştırıcı kullanılmayan karışımlar (PT0 ve TP0) kendi gruplarının en düşük çekme mukavemetini göstermektedir. Bu durum, non-polar kristalimsi PP ve polar TPU fazları arasında, uyumlaştırıcı kullanılmadığı zaman, ara yüzey etkileşimi ve yapışmanın zayıf olduğunu ve kısmi bir birleşmenin gerçekleştiğini (karışım veriminin düşük olduğunu) kanıtlamaktadır. Diğer taraftan, karışımların çekme mukavemeti PP-g-MA konsantrasyonunun artışıyla yükselme eğiliminde olup, bu da uyumlaştırıcı içeriğinin artmasıyla karışabilirliğin iyileştiğini göstermektedir. Bununla birlikte, PP-g-MA için optimum konsantrasyon her iki PP/TPU karışımı konsantrasyonu için de 9 (phr) bulunmuştur.



Şekil 3.4. PP, TPU ve farklı PP-g-MA içerikli PP/TPU karışımlarının gerilme-uzama eğrileri.

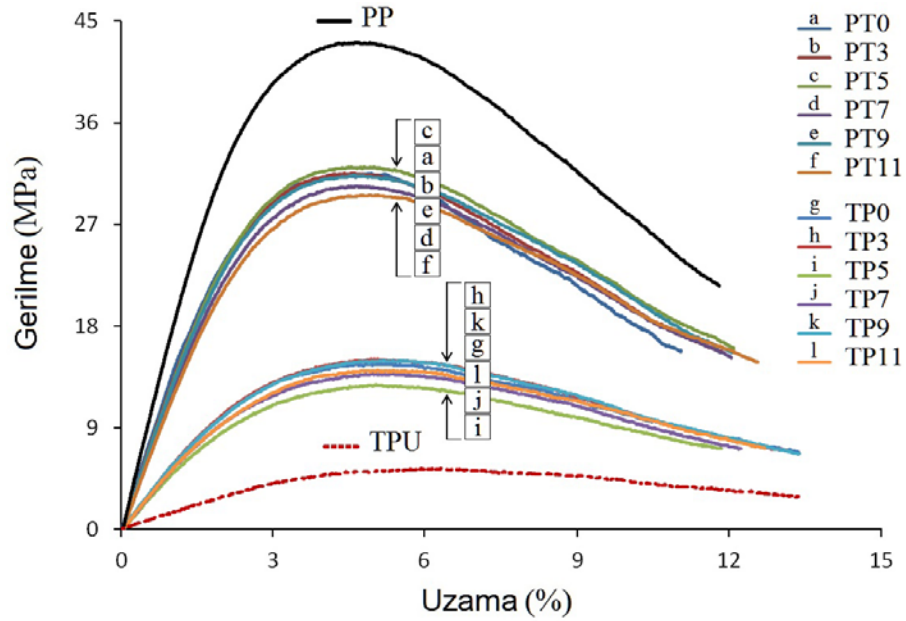
Tablo 3.2. PP, TPU ve Farklı PP-g-MA İçerikli PP/TPU Karışımlarının Mekanik Özellikleri.

Numune Kodu	Çekme Özellikleri		Eğme Özellikleri	
	Çekme Mukavemeti (kırılmada/MPa)	Çekme Modülü (GPa)	Eğme Mukavemeti (max./MPa)	Eğme Modülü (GPa)
PT0	24.5 ± 0.8	0.45 ± 0.04	31.6 ± 0.8	1.39 ± 0.04
PT3	24.2 ± 0.1	0.68 ± 0.03	31.9 ± 1.5	1.38 ± 0.07
PT5	25.4 ± 0.1	0.97 ± 0.03	31.7 ± 1.0	1.37 ± 0.06
PT7	26.1 ± 0.4	0.67 ± 0.10	30.5 ± 1.7	1.29 ± 0.09
PT9	26.7 ± 1.6	0.86 ± 0.05	31.2 ± 0.6	1.32 ± 0.02
PT11	25.7 ± 1.3	0.77 ± 0.06	29.4 ± 1.6	1.24 ± 0.07
TP0	12.3 ± 0.2	0.35 ± 0.05	14.9 ± 0.3	0.56 ± 0.01
TP3	15.0 ± 1.1	0.24 ± 0.01	15.2 ± 0.3	0.58 ± 0.01
TP5	14.8 ± 0.2	0.24 ± 0.06	13.0 ± 0.2	0.50 ± 0.01
TP7	15.0 ± 0.7	0.16 ± 0.00	13.8 ± 0.2	0.55 ± 0.01
TP9	16.0 ± 1.3	0.22 ± 0.04	15.3 ± 0.6	0.59 ± 0.02
TP11	16.0 ± 1.8	0.18 ± 0.01	14.0 ± 0.2	0.54 ± 0.01
PP	34.0 ± 0.4	0.98 ± 0.09	43.0 ± 1.8	1.88 ± 0.07
TPU	38.9 ± 7.8	0.08 ± 0.01	5.3 ± 0.1	0.11 ± 0.01

3.8. Eğme Testi Sonuçları

Farklı PP-g-MA içerikli PP, TPU ve PP/TPU karışımlarının eğilme gerilme-uzama eğrileri Şekil 3.5'te gösterilmiştir ve ilgili veriler Tablo 3.2'de listelenmiştir. Şekil 3.5'te görüldüğü gibi bütün numuneler dikkate değer bir deformasyonun ardından en yüksek gerilme dayanım kapasitesine ulaşır ve ardından düşer. Karışımların gerilme eğrileri saf PP ve TPU'nunkiler arasında kalmaktadır. PP/TPU ağırlık oranı dikkate alındığında, bunların eğilme özellikleri üzerindeki etkinliği çekme testi sonuçları ile aynıdır. Özelliklerdeki kötüleşme karışım morfolojisi ile ilişkilendirilebilir. Karışım verimi iyi olan bileşimlerde özelliklerdeki azalma derecesi en azdır [66]. Ayrıca, PP ve TPU zincirlerinin amorf yapıdaki karışımı makromoleküler zincirlerin hareketliliğini azaltır ve böylece PP fazının artmasıyla PP/TPU karışımının rijitliği de artar [6]. Bundan dolayı, PP₇₅/TPU₂₅ karışımları PP₂₅/TPU₇₅ karışımlarına göre daha yüksek eğilme özellikleri (eğilme dayanımı ve modülü) gösterir. Çekme testi sonuçlarının aksine, eğilme dayanımı farklı uyumlaştırıcı oranlarında farklı değerler vermektedir. Farkın, test boyunca uygulanan yükün özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Üç

nokta eğme testinde, çekme testinin aksine, numunelerin üst ve alt yüzeyleri sırasıyla basma ve çekme gerilmelerine maruz kalmaktadır [91].



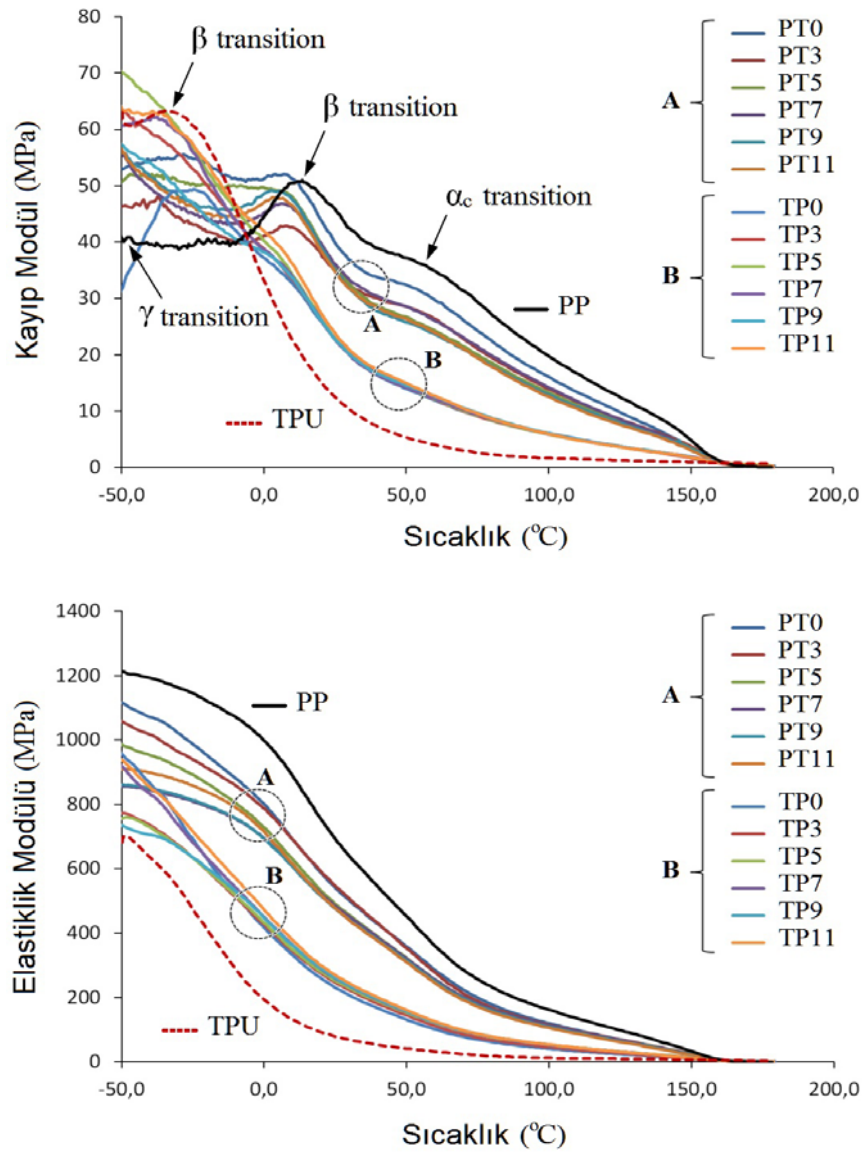
Şekil 3.5. PP, TPU ve farklı PP-g-MA içerikli PP/TPU karışımlarının eğme gerilmesi-uzama eğrileri.

3.9. Dinamik Mekanik Analiz Sonuçları

PP, TPU ve farklı PP-g-MA içerikli PP/TPU karışımlarının elastiklik modülü-kayıp modül-sıcaklık grafikleri Şekil 3.6'da görülmektedir. TPU'lar, görece esnek yumuşak segmentlerden (SS'ler) ve yoğun sert segmentlerden (HS'ler) oluşan, mikro fazlarla bölünmüş alanlara sahip sistemlerdir. SS çoğunlukla polieter veya poliesterden oluşmasına rağmen, HS düşük moleküler ağırlıklı bir diol olan "genişletici" adı verilen diizosiyanat bileşeninden oluşur [1, 4, 92]. Saf TPU'nun kayıp modül/sıcaklık eğrisi SS ve TPU'nun camlaşma sıcaklığına (T_g) karşılık gelen -33.6°C 'de keskin bir pik gösterir. Saf PP'de ise, literatürdeki gibi üç geçiş söz konusudur [1, 4]. Geniş rahatlama bölgesi, yarı kristalimsi izotaktik PP (iPP) amorf fazının camsı geçiş (veya β piki) karşılık gelen 13.4°C 'de maksimuma ulaşır. PP'nin γ gevşemesi metil ve metilen gibi küçük zincir gruplarının hareketlerinden dolayı yaklaşık -50°C 'de ortaya çıkar. α_c -geçiş piki yüksek sıcaklıklarda ($\sim 57^{\circ}\text{C}$ 'de) görülür. Bu pik, PP kristalitleriyle (bağ molekülleri vs.) ilgili amorf karakterli daha rijit olan zincire karşılık gelir [1]. $\text{PP}_{75}/\text{TPU}_{25}$ ve $\text{PP}_{25}/\text{TPU}_{75}$

karışımları sırasıyla saf PP ve saf TPU'ya benzer geçiş pikleri göstermektedir. Bu pikler sırasıyla saf PP'nin ve saf TPU'nun T_g değerlerine karşılık gelir ve karışımlardaki saf amorf PP ve TPU fazlarının varlığına işaret eder. PP₇₅/TPU₂₅ ve PP₂₅/TPU₇₅ karışımlarının pik noktalarının genişlediği ve sırasıyla saf PP ve TPU'nunkilerden daha düşük sıcaklıklara kaydığı da dikkat çekmektedir. PP₇₅/TPU₂₅ karışımlarında uyumlaştırıcı içeriğinin artmasıyla, TPU'nun β geçiş piki daha düşük sıcaklıklara doğru kaymakta ve sonunda grafikte görünmez hale gelmektedir. Ayrıca, yalnızca uyumlaştırıcısı olmayan PP₇₅/TPU₂₅ karışımının (TP0), şiddetli bir TPU β geçiş piki gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durum, uyumlaştırıcı içeriğinin artmasıyla karışımların karışma veriminin iyileştiğinin bir göstergesidir.

PP/TPU karışımlarının modül değeri, PP ve TPU arasındaki ara yüzeyin büyüklüğüne ve niteliğine bağlıdır [65]. Şekil 3.6'dan görülebileceği gibi, PP, TPU ve PP/TPU karışımlarının elastik modülü/sıcaklık eğrilerinden elastik modülünün artan sıcaklıkla monoton bir şekilde azaldığı tespit edilmiştir. Karışımların elastik modülü eğrileri saf PP ve TPU'nunkilerin arasında kalmaktadır. Düşük sıcaklıklarda karışımların elastik modülü değerleri, karışımlardaki sert PP içeriğinin artmasıyla artış eğilimi göstermektedir [1]. Diğer bir deyişle, sert yapıdaki sünek elastomer miktarındaki artış genellikle karışımın tokluğunu artırır [6]. Düşük sıcaklıklarda PP₂₅/TPU₇₅ karışımlarının elastik modülü, yüksek uyumlaştırıcı içerikli (7, 9 ve 11 phr) PP₇₅/TPU₂₅ karışımlarının üzerindedir. Bu etki, PP'nin karışma ilavesiyle TPU'nun yumuşak ve sert segmentleri arasındaki etkileşimin azalmasından kaynaklanabilir. Bunun sonucunda yüksek uyumlaştırıcı içeriklerinde süneklik de artar. Bu durum, bahsedilen etkinin, sert PP ilavesiyle rijitliğin artışına baskın gelmesi şeklinde yorumlanabilir [4]. Düşük sıcaklıklarda, 0 °C'ye kadar, PP₇₅/TPU₂₅ karışımlarının elastik modülünün uyumlaştırıcı kullanımından güçlü şekilde etkilendiği, uyumlaştırıcı içeriğin artmasıyla modülün azaldığı görülmüştür. ~70 °C'nin üzerinde, PP₇₅/TPU₂₅ karışımları için uyumlaştırıcılı ve uyumlaştırıcısız bileşimler arasında önemli bir fark gözlenmemiştir. PP₂₅/TPU₇₅ karışımlarının etkili elastik modülü değerleri farklı konsantrasyonlardaki uyumlaştırıcılarda gözlenmiştir. TP0, -50 °C'de maksimum 975 MPa'lık bir değere sahiptir. -20 °C'nin üzerinde ise, uyumlaştırmanın PP₂₅/TPU₇₅ karışımlarının elastik modülü üzerinde dikkate değer bir etkisi yoktur.

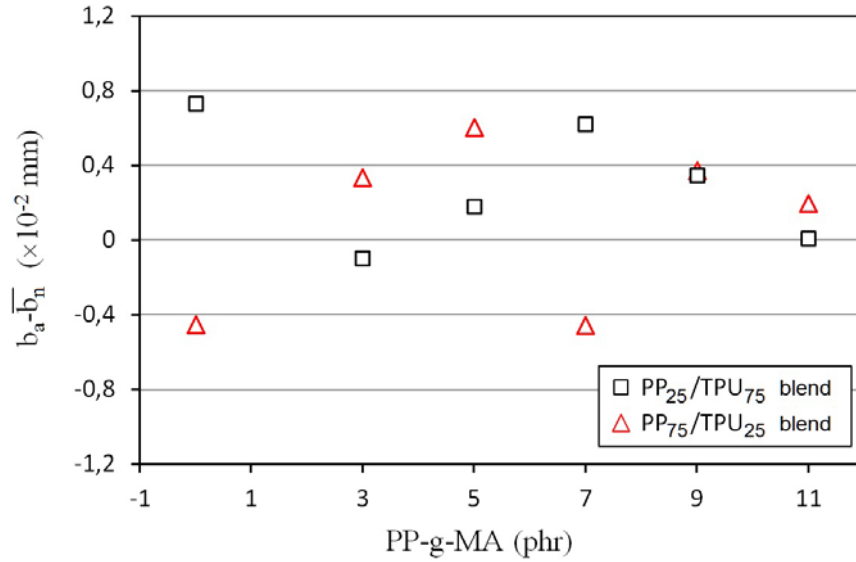


Şekil 3.6. PP, TPU ve farklı PP-g-MA içerikli PP/TPU karışımlarının elastiklik modülü-kayıp modül-sıcaklık grafikleri.

3.10. Aşınma Testi Sonuçları

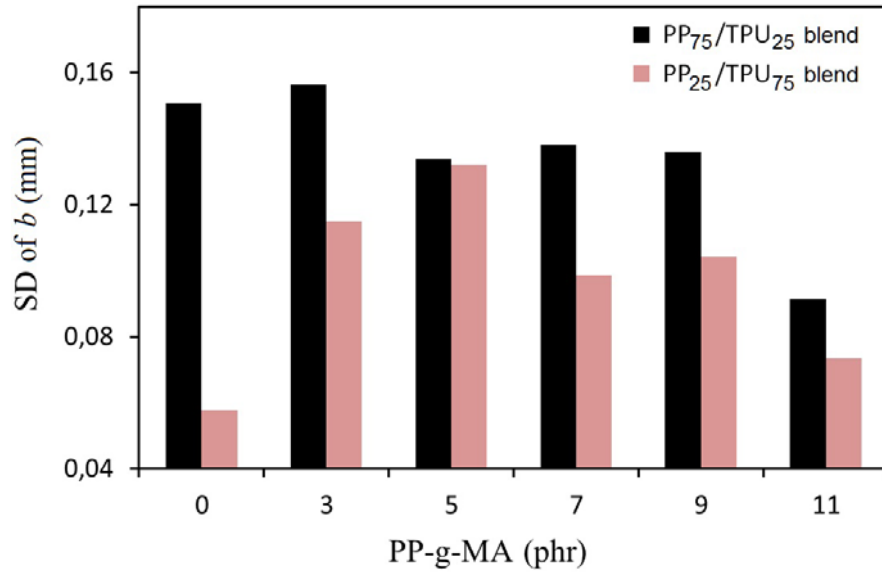
Aşınma test sonuçlarına göre, 60 ölçümün ortalama aşınma iz genişliği ve tez kapsamında teklif edilen modelden elde edilen iz genişliklerinin, Şekil 3.7’de görüldüğü gibi, uyumlu olduğu bulunmuştur (maksimum $\pm 7.3 \mu\text{m}$ sapma). Önerilen model, aşınma izinin temassız profilometre kullanılarak ölçüldüğü pahalı olan ve zaman kaybı yaşanan 3D yöntemlere göre iyi bir alternatif oluşturmaktadır. Aynı zamanda, karışma verimi düşük olan polimer karışımları gibi heterojen malzemelerin aşınma mekanizmalarını anlamaya imkân sağlayan, doğru ve hızlı aşınma katsayısı ölçümü ile ayrıntılı bilgiye

kolay erişime olanağı sunan faydalı bir modeldir. Metodun diğer bir avantajı da ölçüm doğruluğunu arttırmak için homojen malzemeler için de kullanılabilir olmasıdır.

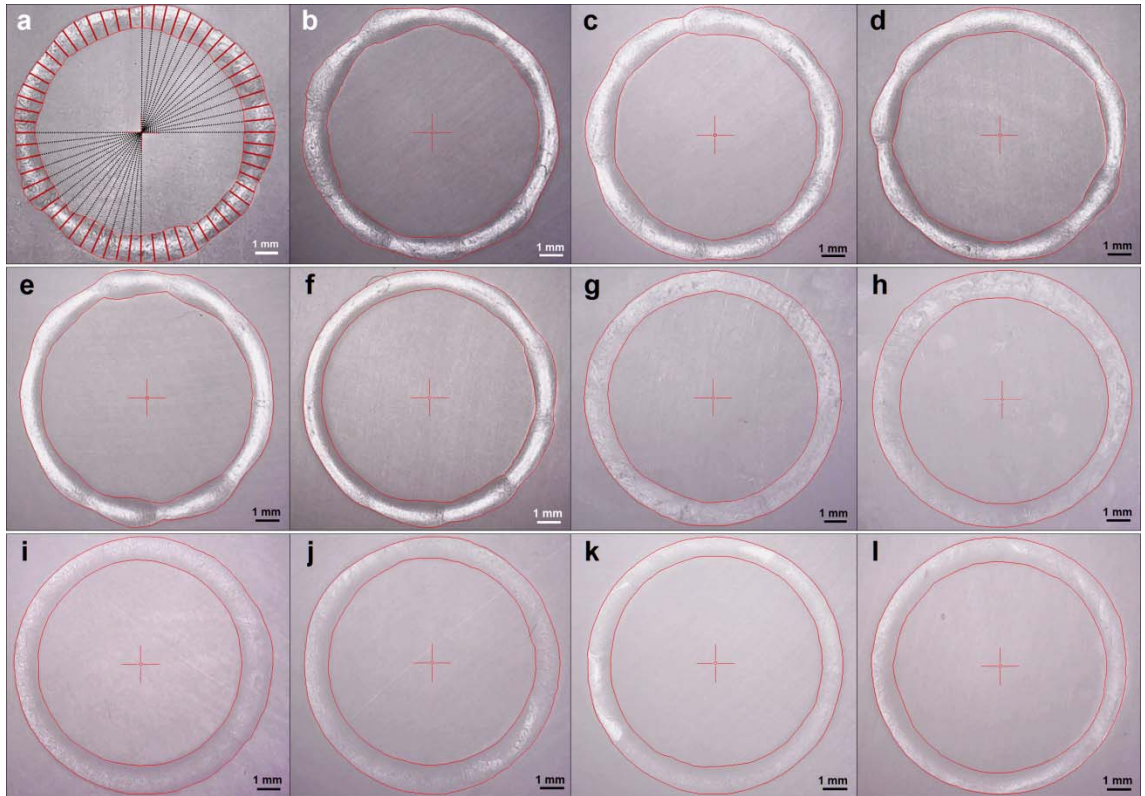


Şekil 3.7. Farklı PP-g-MA içerikli PP/TPU karışımlarının ($b_a - \bar{b}_n$) değerleri.

Farklı PP-g-MA içerikli PP/TPU karışımlarının b değerlerinin standart sapması (SD) Şekil 3.8’de gösterilmiştir. Numunelerin optik mikroskop görüntüleri üzerinde görüntü işleme ile tespit edilen aşınma izlerinin iç ve dış hatları Şekil 3.9’da gösterilmiştir. Yüksek SD değerleri (optik mikroskop görüntüleriyle de gözlemlenen aşınma izi genişliklerindeki büyük dalgalanmalar) PP₇₅/TPU₂₅ karışımlarındaki kümelenmiş bölgeleri işaret etmektedir. Artan uyumlaştırıcı içeriği ile aşınma iz genişliğinin homojenliği de artmakta, bu da karışma veriminin iyi olduğunu göstermektedir. PP₂₅/TPU₇₅ karışımları her uyumlaştırıcı konsantrasyonunda PP₇₅/TPU₂₅ karışımlarınıninkinden daha düşük SD değerleri vermektedir. Şekil 3.9g- l’de görüldüğü üzere, PP₂₅/TPU₇₅ karışımlarının aşınma iz genişlikleri nispeten daha homojen olmakla beraber, değişik bölümlerdeki farklı aşınma oranları dikkat çekmektedir. PP₂₅/TPU₇₅ karışımlarının aşınma izlerinin, lineer olarak değişen bant genişliğine sahip simit görünümünde olduğu açıkça görülebilir.

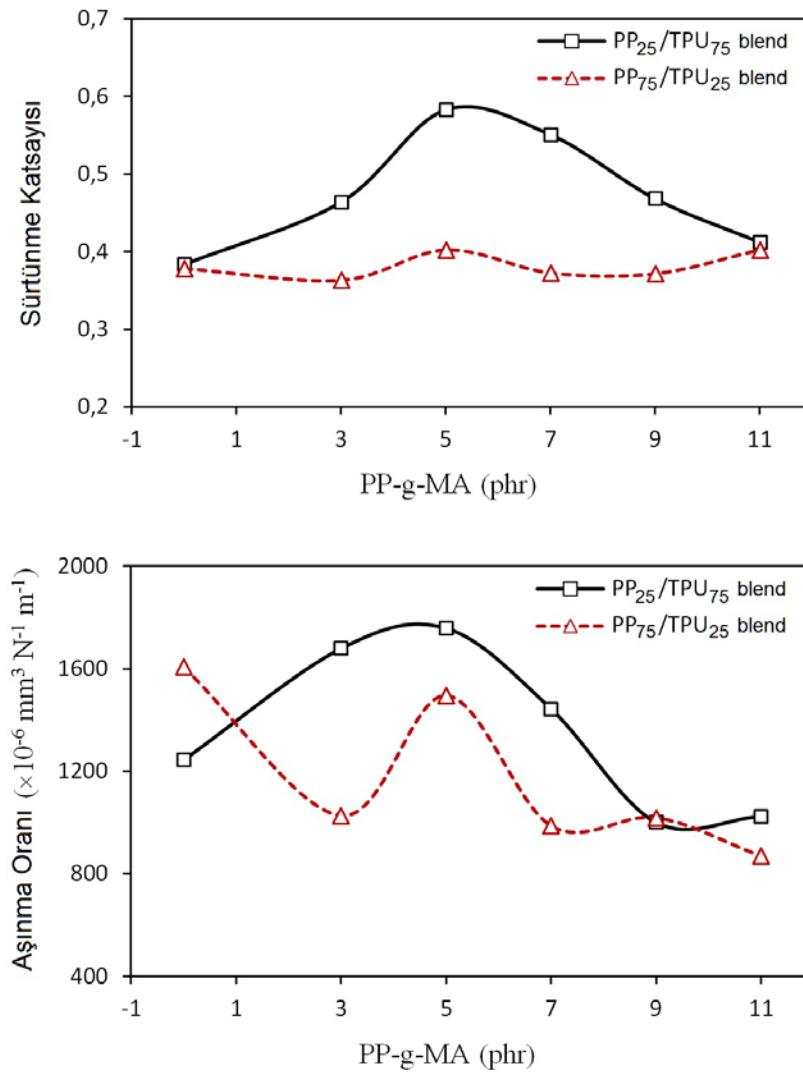


Şekil 3.8. Farklı PP-g-MA içerikli PP/TPU karışımlarının *b* değerlerinin standart sapması (SD).



Şekil 3.9. a) 0, b) 3, c) 5, d) 7, e) 9, f) 11 (phr) PP-g-MA içerikli PP₇₅/TPU₂₅ ve g) 0, h) 3, i) 5, j) 7, k) 9, l) 11 (phr) PP-g-MA içerikli PP₂₅/TPU₇₅ karışımlarının optik mikroskop görüntüleri üzerinden görüntü işleme ile tespit edilen aşınma izlerinin iç ve dış çizgileri.

Şekil 3.10’da farklı PP-g-MA içerikli PP/TPU karışımlarının sürtünme katsayısı ve aşınma oranı eğrileri görülmektedir. Sürtünme katsayısı-kayma mesafesi grafikleri de Şekil 3.11’de verilmektedir. Saf PP ve saf TPU sırasıyla, ortalama 0.31 ve 1.15’lik sürtünme katsayılarına ve 293×10^{-6} ve $1277 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ’lik aşınma oranlarına sahiptir. TPU’nun tribolojik davranışı, kritik bir yük ve hız değerinde başlayan “stick-slip” olayını ortaya çıkarmaktadır. Bu davranış, Şekil 3.11’de görüldüğü gibi, sürtünme katsayısında ani bir artış ve akustik emisyon enerjisinde de bir düşüş ile karakterize edilir [93]. Saf TPU’nun sürtünme katsayısında kararsızlık (gürültülü sinyaller) ve dinamik sürtünme katsayısının 1’in üzerine çıkması bu davranışın belirtileridir. Bu durum karışımlar ve saf PP için görülmemektedir.



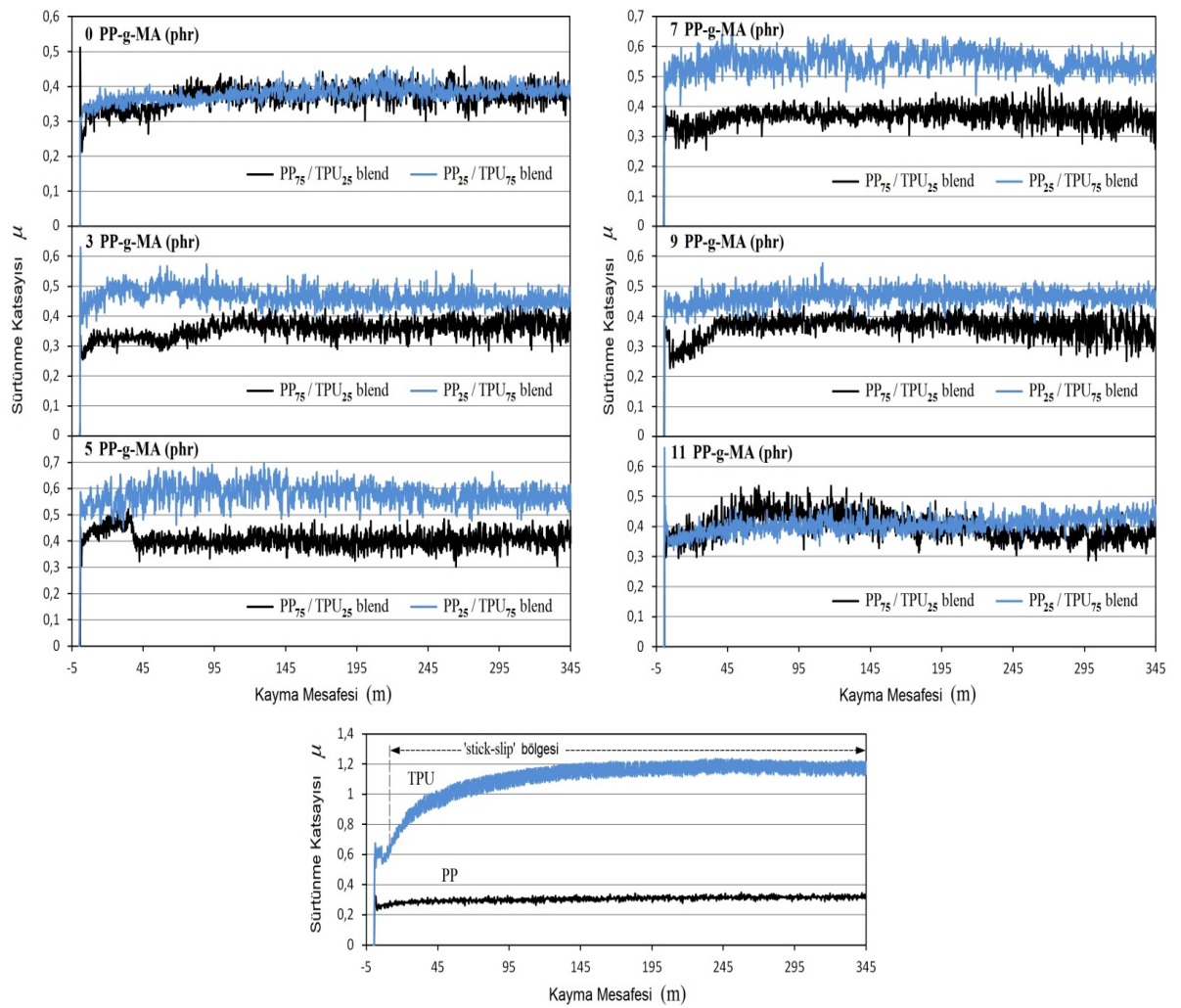
Şekil 3.10. Farklı PP-g-MA içerikli PP/TPU karışımlarının sürtünme katsayısı ve aşınma oranı eğrileri.

Şekil 3.10, PP₂₅/TPU₇₅ karışımlarının PP₇₅/TPU₂₅ karışımlarından daha yüksek sürtünme katsayısı ve aşınma oranları sergilediğini göstermektedir. Diğer taraftan, çekme testinde boyun vermeyen uyumlaştırıcısız PP₇₅/TPU₂₅ karışımı (PT0), TP0'dan daha yüksek aşınma oranı sergilemiştir. Bu sonuç, uyumlaştırıcının mekanik test sonuçlarıyla paralel olarak PP₇₅/TPU₂₅ karışımları üzerinde daha etkili olduğunu göstermektedir. 5 (phr) PP-g-MA'nın hem sürtünme katsayıları hem de aşınma oranlarının pik yaptığı kritik bir konsantrasyon olduğu görülmektedir. Bu konsantrasyondan sonra hem sürtünme katsayıları hem de aşınma oranları giderek azalan bir eğilim göstermektedir. Bu azalmalar, düşük ara yüzey gerilimi ve PP-g-MA'lı PP/TPU karışımlarının birbiriyle olan iyi etkileşimiyle ilişkilendirilebilir. Saf PP'nin PP/TPU karışımlarına göre daha iyi aşınma direnci göstermesine rağmen, 11 (phr) PP-g-MA içerikli PP₇₅/TPU₂₅ karışımının diğer karışımlardan daha üstün olduğu bulunmuştur.

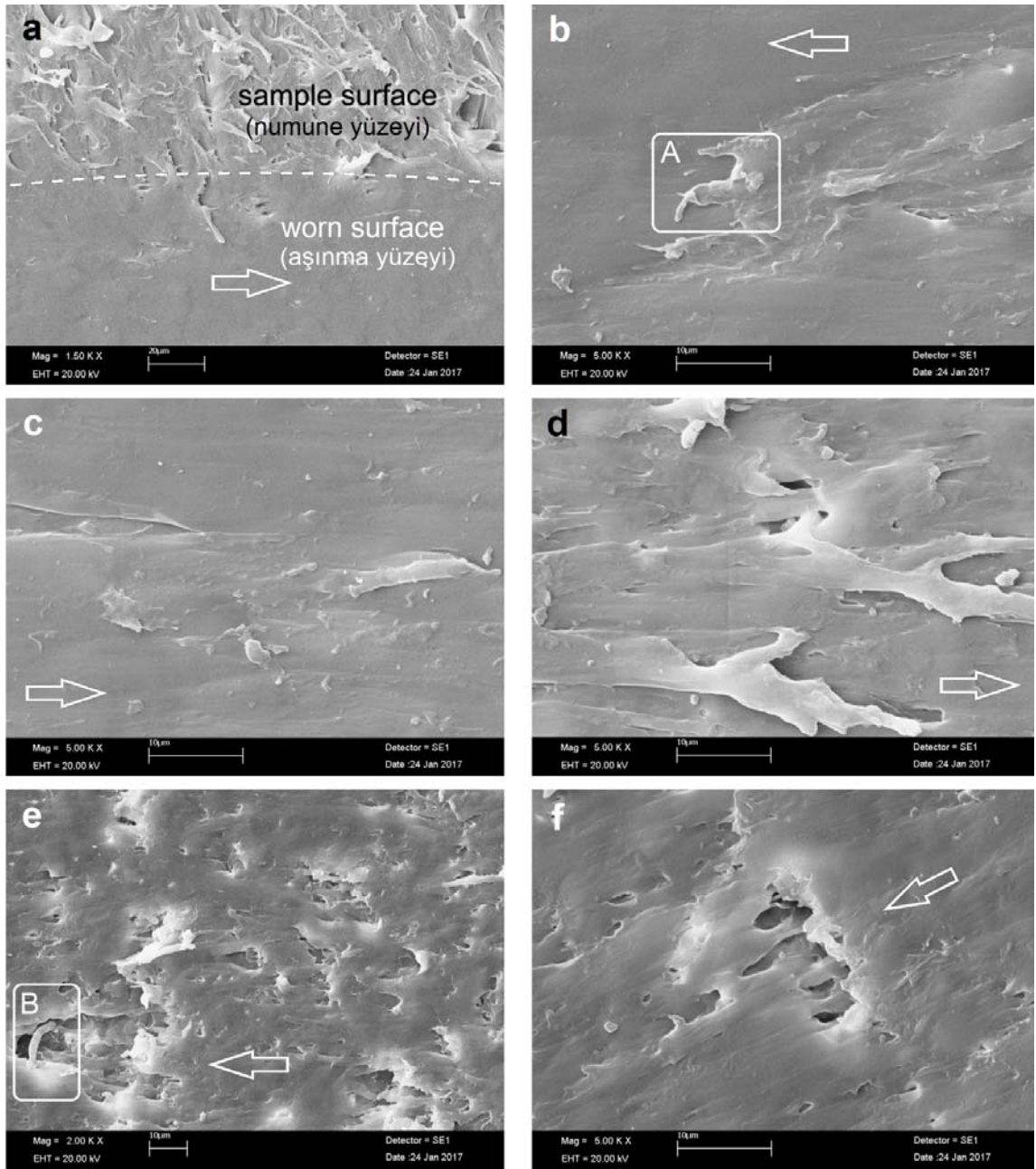
Karışımların aşınmış yüzeylerinin SEM görüntüleri Şekil 3.12'de verilmektedir. Karışımların aşınma yüzeyleri, Şekil 3.12a'da görüldüğü gibi, aşınmamış yüzeyle karşılaştırıldığında daha pürüzsüzdür. Bütün karışımların aşınma yüzeyleri, makroskopik uzunlamasına çizikler, dolayısıyla abrazif aşınma belirtileri sergilemesine rağmen, ana aşınma mekanizması temel olarak plastik deformasyon ve adhesif aşınma arasında değişmektedir (Şekil 3.12b-A). Test düzeneğinin dikey konfigürasyonuna rağmen, numunelerin aşınmış yüzeyleri üzerinde toz halinde partiküller de gözlenmiştir (Şekil 3.12e-B).

Saf PP ve TPU numunelerde, aşınmış yüzeyler üzerinde “yorulma dalgası” oluşumu gözlenmiştir. Bu mekanizma, karşı yüzeyin polimer üzerinden tekrarlı geçişi ile oluşturduğu yorulma olayı ile açıklanmaktadır [92]. Baskın gelen aşınma mekanizması yine plastik deformasyon olmasına rağmen, yukarıda da bahsedildiği gibi, PP₇₅/TPU₂₅ karışımlarındaki aşınma izleri nispeten homojen değildir. Bazı bölgelerde şiddetli aşınma meydana gelmesine rağmen, Şekil 3.9'da görüldüğü gibi diğer kısımlar neredeyse hiç etkilenmemiştir. Aşınmanın daha az olduğu bölgelere yakından bakıldığında, PP kümelenmesinin bu bölgelerde daha fazla olduğu düşünülebilir. TPU'da ise tersi durum söz konusudur. TPU'nun kümелendiği yerlerde Al₂O₃ bilye numuneye gittikçe daha çok miktarda batmakta ve aşınma iz genişliği de bu bölgelerde

artmaktadır. Sonuç olarak, karışım içerisindeki polimerlerin dağılım miktarı iz genişliğinin homojenliğinde etkin bir rol oynamaktadır. PP içerisine katılan yumuşak TPU'nun aşınma direncine olumsuz etkileri olduğu da tespit edilmiştir. Bununla birlikte, aşınma iz genişliklerinin homojenliğinin uyumlaştırıcı kullanımından önemli ölçüde etkilendiği ve iyileştirilebileceği de sonuç olarak kanıtlanmıştır.



Şekil 3.11. PP, TPU ve farklı PP-g-MA içerikli PP/TPU karışımlarının sürtünme katsayısı-kayma mesafesi grafikleri.



Şekil 3.12. a) 3, b) 7, c) 11 (phr) PP-g-MA içerikli PP₇₅/TPU₂₅ karışımlarının ve d) 3, e) 7, f) 11 (phr) PP-g-MA içerikli PP₂₅/TPU₇₅ karışımlarının aşınmış yüzey SEM görüntüleri (oklar bilyenin kayma yönünü göstermektedir).

4. BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Sonuçlar

PP-g-MA (0-3-5-7-9-11 phr)'lı PP/TPU (75/25 ve 25/75) karışımları ergiyik harmanlama ile başarılı bir şekilde hazırlanmış ve uyumlaştırıcının karışımların mekanik ve aşınma özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Beklendiği gibi, mekanik ve aşınma testlerinin sonuçları, karışımlardaki daha yüksek sert segment içeriğinden dolayı PP₇₅/TPU₂₅ karışımlarının PP₂₅/TPU₇₅ karışımları üzerindeki belirgin üstünlüğünü ortaya koymuştur. Ayrıca, mekanik ve tribolojik testler sonucunda, uyumlaştırıcı kullanımının yüksek performanslı karışımlar elde etmek için bir gereklilik olduğu tespit edilmiştir.

Mekanik özelliklerdeki ve aşınma özelliklerindeki iyileşmeler PP-g-MA'nın değişik konsantrasyonlarında kendini göstermektedir. Karışımların çekme dayanımı, artan PP-g-MA içeriği ile yükselme eğiliminde olup 9 (phr)'nin her iki PP/TPU konsantrasyonu için de optimum olduğu belirlenmiştir. PP₇₅/TPU₂₅ karışımları PP₂₅/TPU₇₅ karışımlarından daha yüksek eğilme direnci özellikleri (eğilme mukavemeti ve modülü) göstermiş olmasına rağmen, PP-g-MA'nın PP/TPU karışımlarının eğilme direnci özellikleri üzerine kesin bir etkisi bulunamamıştır.

Dinamik mekanik analiz test sonuçlarından, PP₇₅/TPU₂₅ karışımlarındaki artan uyumlaştırıcı ile birlikte, TPU β -geçiş pikinin daha düşük sıcaklıklara doğru kaydığı ve sonunda skaladan çıktığı görülmüştür. Ayrıca, yalnızca uyumlaştırıcısı olmayan PP₇₅/TPU₂₅ karışımının (TP0), şiddetli bir TPU β geçiş piki gösterdiği tespit edilmiş, bu durum, uyumlaştırıcı içeriğinin artmasıyla karışımların karışma veriminin iyileştiği

şeklinde yorumlanmıştır. Şaşırtıcı bir şekilde, 0 °C'ye kadar düşük sıcaklıklarda PP₇₅/TPU₂₅ karışımlarının elastik modülünün artan uyumlaştırıcı içeriği ile düştüğü bulunmuştur. Bu duruma, düşük sıcaklıklardaki faz değişimlerinin neden olduğu, önemli boyutlardaki yapısal ve morfolojik değişimlerin sebep olduğu düşünülmektedir.

Aşınma testi sonuçlarından, uyumlaştırıcının mekanik test sonuçlarıyla paralel olarak PP₇₅/TPU₂₅ karışımları üzerinde daha etkili olduğu bulunmuştur. 5 (phr) PP-g-MA'nın hem sürtünme katsayıları hem de aşınma oranları için pik nokta gösteren kritik bir konsantrasyon olduğu tespit edilmiştir. Bu konsantrasyondan sonra hem sürtünme katsayıları hem de aşınma oranları giderek azalma eğilimi göstermektedir. 11 (phr) PP-g-MA içerikli PP₇₅/TPU₂₅ karışımının diğer seviyelerdeki PP-g-MA karışımlarından daha üstün olduğu bulunmuştur. Bunun yanı sıra, karışımlar içerisinde kümelenmiş alanların dağılımının iyi olması dolayısıyla, her iki PP/TPU karışımı konsantrasyonu için de aşınma izi genişliklerinin homojenliğinin uyumlaştırıcı kullanımından güçlü bir şekilde etkilendiği de ispatlanmıştır.

4.2. Öneriler

Polimer karışımları, farklı özellikleri bir araya getirme potansiyelinden dolayı gelecekte çok sayıda uygulama alanı bulma potansiyeline sahiptir. Bu ve benzeri mekanik ve tribolojik testlerin polimer karışımlarına uygulanması ve farklı uyumlaştırıcıların da etkilerinin araştırılması ile literatürde nispeten kısır olan açığın doldurulması ve bu malzemelerin altında yatan potansiyelin açığa çıkarılması mümkün olabilecektir. Tez çalışması kapsamında, PP/TPU karışımları için önerilen aşınma oranı tespiti modelinin farklı karışımlar için de faydalı bir şekilde kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Bajsić, E.G., Šmit, I., Leskovac, M., 2007. Blends of thermoplastic polyurethane and polypropylene. I. Mechanical and phase behavior. **Journal of Applied Polymer Science**, **104**, 3980–3985.
2. Di, Y., Kang, M., Zhao, Y., Yan, S., Wang, X., 2006. Morphology and mechanical properties of blends of thermoplastic polyurethane and polyolefins. **Journal of Applied Polymer Science**, **99**, 875-883.
3. Chuayjuljit, S., Ketthongmongkol, S., 2013. Properties and morphology of injection- and compression-molded thermoplastic polyurethane/polypropylene-graft-maleic anhydride/wollastonite composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, **26**, 923-935.
4. Bajsić, E., Rek, V., 2004. Dynamic mechanical study of thermoplastic polyurethane/polypropylene blends, in: S. Agarwal, A. Greiner (Eds.). **E-Polymers, Germany**, pp. 837–846.
5. Jia, S., Qu, J., C. Wu, R. Chen, S. Zhai, Z. Huang, 2014. Thermoplastic polyurethane/polypropylene blends based on novel vane extruder: A study of morphology and mechanical properties. **Polymer Engineering and Science**, **54**, 716-724.
6. Jia, S., Zhu Y., Wang, Z., Chen, L., Fu, L., 2015. Influences of PP-g-MA on the surface free energy, morphologies and mechanical properties of thermoplastic polyurethane / polypropylene blends. **Journal of Polymer Research**, **22**, 159.
7. Lan, Y., Liu, H., Cao, X., Guo, Z., 2016. Electrically conductive thermoplastic polyurethane/polypropylene nanocomposites with selectively distributed graphene. **Polymer**, **97**, 11–19.
8. Stachewicz, U., Li, S., Bilotti E., Barber A.H., 2012. Dependence of surface free energy on molecular orientation in polymer films. **Applied Physics Letters**, **100**, 1-3.

9. Liu ,JF., Xiao, XY., Shi, YL., Wan, CX .,2014. Fabrication of a superhydrophobic surface from porous polymer using phase separation. **Applied Surface Science**, **297**, 33-39.
10. Li Y,Chen Q,Li M,Zhou XG .,2013. Effect of surface modification of fiber post using dopamine polymerization on interfacial adhesion with core resin. **Applied Surface Science**, **274**, 248-254.
11. Rajan, KP., AL-Ghamdi, A., Ramesh, P., Nando, NB., 2012. Blends of thermoplastic polyurethane (TPU) and polydimethyl siloxane rubber (PDMS), part-I: assessment of compatibility from torque rheometry and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Research**, **19**, 1-13.
12. Kannan, M., Bhagawan, SS., Thomas, S., Joseph, K., 2014. Studies on electrical properties of nanoclay filled thermoplastic polyurethane/polypropylene blends. **Polymer Composite**, **35**, 1671–1682.
13. Zou, H., Ran, QP., Wu, SS., Shen ,J., 2008. Study of nanocomposites prepared by melt blending TPU and montmorillonite. **Polymer Composite** **29**,385-389.
14. Huang, FL., Wei, QF., Wang, XQ., ,XU, WZ., 2006. Dynamic contact angles and morphology of PP fibres treated with plasma. **Polymer Testing**, **25**, 22-27.
15. Chen, BQ., Sun,K ., 2005. Poly (ϵ -caprolactone)/hydroxyapatite composites: effects of particle size, molecular weight distribution and irradiation on interfacial interaction and properties. **Polymer Testing**, **24**, 64-70.
16. Nachtigall, SMB., Cerveria, GS., Rosa, SML ., 2007. New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites. **Polymer Testing**, **26**, 619-628.
17. Potschke, P., Pionteck, J., Stutuz, H ., 2002. Surface tension, interfacial tension, and morphology in blends of thermoplastic polyurethanes and polyolefins. Part I. Surface tension of melts of TPU model substances and polyolefins. **Polymer**, **43**, 6965-6972.

18. Walheinke K, Potschke P, Stutz H., 1997. Influence of compatibilizer addition on particle size and coalescence in TPU/PP blends. **Journal of Applied Polymer Science**, **65**, 22172-2226.
19. Kanan, M., Bhagawan, SS., 2009. Mechanical Properties and Morphology of Nanoclay-Filled Different TPU/PP Blends. **Polymer Plastics Technology and Engineering**, **48**, 871-876.
20. Emi, GB., Ivan, S., Mirela, L., 2007. Blends of thermoplastic polyurethane and polypropylene. I. Mechanical and phase behavior. **Journal of Applied Polymer Science**, **104**, 3980-3985.
21. Emi, GB., Andela, P., Ivan, S., Mirela, L., 2010. Blends of thermoplastic polyurethane and polypropylene. II. Thermal and morphological behavior. **Journal of Applied Polymer Science**, **117**, 1378-1394.
22. Potschke, P., Walheninke, K., Fritsche, H., 1997. Morphology and properties of blends with different thermoplastic polyurethanes and polyolefines. **Journal of Applied Polymer Science**, **64**, 749-762.
23. Chuayjuljit, S., Ketthongmongkol, S., 2013. Properties and morphology of injection- and compression-molded thermoplastic polyurethane/polypropylene-graft-maleic anhydride/wollastonite composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, **26**, 923-935.
24. Briscoe, B.j., 1981. Wear of polymers: an essay on fundamental aspects. **Tribology International**, **14**, 231-243.
25. Briscoe, B.j., 1985. Fundamentals of polymer wear, proceedings of the JSLE International Tribology Conference, July 8-10.
26. Briscoe, B.j., Tabor .D., 1975. The effect of pressure on the frictional properties of polymers, **Wear**, **34**, 29-38.
27. Rhee .S.H., Ludema, K.C., 1978. Mechanisms of formation of polymeric transfer films **Wear**, **46**, 231-240.

28. Tanaka, K., 1977. Friction and wear of glass and carbon fiber-filled thermoplastic polymers in W.A. Glaeser, K.C. Ludema and S.K. Rhee (eds) .**Wear of Materials** , 510-517.
29. Kumar, B. N. R., Suresha, B., Venkataramareddy, M., 2009. Effect of Particulate Fillers on Mechanical and Abrasive Wear Behaviour of Polyamide 66/ Polypropylene Nanocomposites. **Materials and Design**, **30**, 3852–3858.
30. Gallagher, G.A., Jakeways R., Ward, I.M., 1991. The Structure and Properties of Drawn Blends of Polyethylene and Polypropylene'. **Journal of Applied Polymer Science**, **43**, 1399-1409.
31. Wang, X., Mu, B., Wang, H., 2015. Preparation and properties of thermoplastic polyurethane/ultra high molecular weight polyethylene blends. **Polymer Composites**, **36**, 897-906.
32. Chenglong, W., Daoyuan, P., Qibing, W., Ruifang, Z., Yuzeng, Z., 2014. The analysis on the tribological properties of TPU/PVC blends with chrome-plated steel under dry Sliding. **Advanced Materials Research**, **915-916**, 193–197.
33. Poomali, Siddaramaiah, Suresha, B., Lee, J-H., ,2008. Mechanical and three-body abrasive wear behaviour of PMMA/TPU. **Materials Science and Engineering: A**, **492**, 486–490.
34. Li, B., Li, M., Fan, C., Ren, M., Wu, P., Luo, L., Wang, X., Liu, X. 2015. , The wear-resistance of composite depending on the interfacial interaction between thermoplastic polyurethane. and fluorinated UHMWPE particles with or without oxygen, **Composites Science and Technology**, **10**, 68-75.
- 35- Zhou, S., Huang, J., Zhang, Q., 2014 . Mechanical and tribological properties of polyamide-based composites modified by thermoplastic polyurethane. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, **27**, 18-34.
36. Saçak, M., ,2004. Polimer Kimyası . 2. Baskı. Gazi Kitabevi, Ankara .

37. Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Karataş, İ., Uçan İ., 1997. Polimer ve Plastikler Teknolojisi, S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya.
38. Yaşar H., 2001. Plastikler Dünyası, Tmmob Makine Mühendisleri Odası, Ankara.
39. Demirci, M., 2009. Polimer Esaslı Kaymalı Yatakların Tribolojik Özelliklerinin Deneysel İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 102 s.
40. Kodal ,M., 2009. Polipropilen Ve Dolgu Maddeleri İle Hazırlanan Karışımların Fiziksel Ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi . Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli,160 s.
41. Roff, W., J.,1971. Fibres, Plastics and Rubbers , First edition, Butterworths Scientific Publications, 10-11, 21-28.
42. Taşdemir , M., 2013. Polimer Karışımları ve Uygulamaları . Seçkin Yayıncılık. Ankara, 232 s.
43. Ezdeşir, A., Erbay, E., 1999. Taşkiran, İ., Yağcı, M., A., Cöbek, M., Bilgiç, T., Polimerler , 2. Baskı, Pagev Yayınları, 57-71.
44. Birlik, M., 1994. Petrokimya Özel İhtisas Komisyonu Raporu, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı, DPT: 2367-ÖİK: 433, DPT Yayınları Ankara, 591-595.
45. Chen, H., Wang, M., Lin, Y., Chan, C-M., Wu, J., 2007. Morphology and mechanical property of binary and ternary polypropylene nanocomposites with nanoclay and CaCO₃ particles. **Journal of Applied Polymer Science**, **106**, 3409-3416.
46. Abu Bakar, M., B., Leong Y., W., Ariffin, A., Mohd. Ishak, Z., A., 2007. Mechanical, flow and morphological properties of talc- and kaolin-filled polypropylene hybrid composites. **Journal of Applied Polymer Science**, **104**, 434-441.
47. Smith ,W. F. , Kınıkoğlu ,N. G., 2001 .Malzeme Bilimi Ve Mühendisliği . 3. Baskı, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 855 s.

48. Wang, Z., 1996. Toughening and reinforcing of polypropylene . **Journal of Applied Polymer Science**, **60**, 2239-2243.
49. Tamer, N., 2007 .Termoplastik Poliüretan Hazırlanması ve Polimer Harmanlarına Kullanımı . İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 240 s.
50. Freedonia Group Inc., Principia Partners., 2005. New studies forecast US market growth for reinforced plastics, reinforcements and fillers. **Additives for Polymer**, **8**, 10-12.
51. Chattopadhyay, D., Raju, K., 2007. Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Applications . **Progress in Polymer Science**, **32**, 352–418.
52. Atagür ,M.,2016. Farklı Yıya Sahip kil Mineralleri İle Tpu Kullanılarak Polimer Matrisli Kompozit Malzeme Üretimi ve Karakterizasyonu. Dokuz eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 74 s.
53. Quan, H., Zhang, B., Zhao, Q., Yuen, R., Li, R., 2009. Facile preparation and thermal degradation studies of graphite nanoplatelets (GNPs) filled thermoplastic polyurethane (TPU) nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, **40**, 1506–1513.
54. Shetty, R., Rai, K., 2010. Studies on Physicomechanical properties of Fly Ash-filled Hydroxyl-terminated Polyurethane-toughened Epoxy Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, **29**, 2099–2104.
55. Chen, C., Briber, E., Thomas, M., Mackignt, W., 1983. Structure and morphology of segmented polyurethanes: 2. Influence of reactant incompatibility. **Polymer**, **24**, 1333-1340.
56. Castro, J., Perry, S., Macosko, C., 1984. Viscosity changes during urethane polymerization with phase separation, **Polymer Communications**, **25**, 82-88 .
57. Wang, L.F., 1998. Polydimetyl siloxane modification of segmented thermoplastic polyurethane and ureas, PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institue& State University, USA.

58. Harrell, L., 1969. Segmented polyurethans. Properties as a function of segment size and distribution. **Macromolecules**, **2**, 607-612.
59. Petrović, Z., Ferguson, J., 1991. Polyurethane elastomers. **Progress in Polymer Science**, **16**, 695-836.
60. Lelah, M.D., Cooper, S.L., 1986. Polyurethane in medicine, CRC Press, Boca Raton, USA.
61. Noshay, A., McGrath, J.E., 1977. Block copolymers: Overview and critical survey, Academic Press, New York.
62. Woods, G., 1990. The ICI Polyurethane Book, Second edition, John Wiley and Sons, USA.
63. Oertel, E., 1993. Polyurethane Handbook, Second edition, Hanser, New York.
64. Pötschke, P., Wallheinke, K., 1999. Blends of thermoplastic polyurethane and maleic-anhydride grafted polyethylene. I: Morphology and mechanical properties. **Polymer Engineering and Science**, **39**, 1035-1048.
65. Lu, Q., Macosko, C., 2004. Comparing the compatibility of various functionalized polypropylenes with thermoplastic polyurethane (TPU). **Polymer**, **45**, 1981–1991.
66. Ajili, S., Ebrahimi, N., Khorasani, M., 2003. Study on thermoplastic polyurethane/polypropylene (TPU/PP) blend as a blood bag material. **Journal of Applied Polymer Science**, **89**, 2496–2501.
67. Das, C., Khatua, B., 2000, Effect of processing on the thermal stability of blends based on polyurethane. **Polymer Degradation and Stability**, **69**, 381-386.
68. Maity, M., Khatua, B., Das, C., 2000. Effect of processing on the thermal stability of blends based on polyurethane (Part3). **Polymer Degradation and Stability**, **70**, 263-267.

69. Maity, M., Khatua, B., Das, C., 2001. Effect of processing on the thermal stability of blends based on polyurethane (Part4). **Polymer Degradation and Stability**, **72**, 499-503.
70. Ha, C., Kim, Y., Lee, W., Cho, W., Kim, Y., 1998. Fracture toughness and properties of plasticized PVC and thermoplastic polyurethane blends. **Polymer**, **39**, 4765-4772
71. Yuan, H., PING ,H., 2001. Study of compatibilized ultra high molecular weight polyethylene and polyurethane blend. **Journal of Applied Polymer Science**, **81**, 3290-3295.
72. Savaşçı, Ö., Uyanıkö N., Akovalı, G., 2002. Ana hatları ile plastikler ve plastik teknolojisi, Pagev yayınları, İstanbul .
73. Tang, T., Jing, X., Huang, B., 1994. Studies on compatibilization of polypropylene/ thermoplastic polyurethane blends and mechanism of compatibilization **Jounral of Macromolecular Science Part B, Physics** ,**33**,287-305.
74. Pötschke, P., Wallheinke, K., Macosko , C., Stutz, H., 1999. Coalescence in blends of thermoplastic polyurethane with polyolefins. **Polymer Engineering and Science** **39**,1022-1034.
75. Pötschke, P., Wallheinke, K., Fritsche , H., Stutz, H., 1997. Morphology and properties of blends with different thermoplastic polyurethanes and polyolefines. **Journal of Applied Polymer Science**, **64**, 749-762.
76. Wallheinke, K., Pötschke, P.,1997. Influence of compatibilizer addition on particle size and coalescence in TPU/PP blends. **Journal of Applied Polymer Science**, **65**, 2217-2226.
77. Maric, M., 1999. Compatibilization of thermoplastic / silicone blends, Ph.D.Thesis, Deptment of Chemical Engineering & Materials Science, University of Minnesota,USA.

78. LU, Q., Macosko, C., 2003. Promoting adhesion to thermoplastic polyurethane by amine functional polypropylenes. **Polymer Materials Science and Engineering**, **89**, 844-860.
79. LU, Q., Macosko, C., Horrion, J., 2003. Melt amination of polypropylenes. **Journal of Polymer Science Part A**, **43**, 4217- 4232.
80. Giudice, D., Cohen, R.E., Attalla, G., Bertinotti, F. 1985. **Journal of Applied Polymer Science**, **30**, 4305.
81. Rösch, J. Mülhampt, R.,1995 . Mechanical and Morphological Properties of Elastomer- Modified Polypropylene Polyamide-6 Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, **56**, 1599-1605.
82. Liu, T ., Wood, W., Li, B., Lively, B., Zhong, W., 2012. Effect of reinforcement on wear debris of carbon nanofiber/high density polyethylene composites: Morphological study and quantitative analysis. **Wear**,**294–295**, 326–335.
83. Prasad, B., 2004 . Sliding wear behaviour of bronzes under varying material composition, microstructure and test conditions. **Wear**, **257**,110–123.
84. Zhang, L. , Zarudi, I., Xiao, K., 2006. Novel behaviour of friction and wear of epoxy composites reinforced by carbon nanotubes. **Wear**, **261**, 806–811.
85. Devaraju, A., Perumal, A., Alphonsa, J., Kailas, S., Venugopal, S., 2012. Sliding wear behavior of plasma nitrided Austenitic Stainless Steel Type AISI 316LN in the temperature range from 25 to 400 °C at 10–4 bar. **Wear**, **288**,17–26.
86. Katiyar, J., Sinha, S., Kumar, A., 2016. Friction and wear durability study of epoxy-based polymer (SU-8) composite coatings with talc and graphite as fillers. **Wear**, **362-363**, 199–208.
87. De Castro, V., Fontoura, L., Benfica, J., Seferin, M., Pacheco, J., Dos Santos, C., 2012. Lubricated sliding wear of SAE 1045 and SAE 52100 steel against alumina in the presence of biodiesel, diesel and a 50:50 blend of those fuels. **Wear**, **368–369**, 267–277.

88. Bilek, P., Jurci, P., Novak, M., Hudakova, M., Caplovic, L., 2015. Tribological and mechanical properties of Cr₂N–11Ag– coatings deposited on Cr–V ledeburitic steel. **Wear**, **340–341**, 47–52.
89. Triantou, K., Pantelis, D., Guipont, V., Jeandin, M., 2015. Microstructure and tribological behavior of copper and composite copper+alumina cold sprayed coatings for various alumina contents. **Wear**, **336–337**, 96–107.
90. G'sell, C., Jonas, J., 1979. Determination of the plastic behaviour of solid polymers at constant true strain rate. **Journal of Materials Science**, **14**, 583–591.
91. Savas, L., Tayfun, U., Dogan, M., 2016. The use of polyethylene copolymers as compatibilizers in carbon fiber reinforced high density polyethylene composites. **Composites Part B: Engineering**, **99**, 188–195.
92. Da Silva, R., Da Silva, C., Medeiros, J., 2007. Is there delamination wear in polyurethane?. **Wear**, **263**, 974–983.
93. Yahiaoui, M., Denape, J., Paris, J.-Y., 2014. A.G. Ural, N. Alcalá, F.J. Martínez, Wear dynamics of a TPU/steel contact under reciprocal sliding. **Wear**, **315**, 103–114.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Ayat ALOBAIDI

Uyruğu: IRAK

Doğum Tarihi ve Yeri: 6 Aralık 1986, Bağdat

Medeni Durumu: Evli

E-posta: ayat.mazl@gmail.com

Adres: Bahçelievler Mah. Bahçelievler Cad. Saylak Sit. B blok 11/12, Talas/ KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Teknoloji Üniversitesi , Malzeme. Bilimi ve Müh.	2008
Lise	Al-Smood Lisesi, Bağdat	2004

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum
2010 - Halen	Ulaştırma Bakanlığı

YABANCI DİL

Türkçe