**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# MİNERAL DOLGU MADDELERİ İLE POLİPROPİLEN BORULARIN KISA SÜRELİ İÇ BASINÇ PERFORMANS ÖZELLİKLERİNİN OPTİMİZASYONU

**YÜKSEK LİSANS**

**Makina Müh. Halit Erdem KARACAN**

**Anabilim Dalı: Makina Mühendisliği**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Şenol ŞAHİN**

**KOCAELİ, 2007**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# MİNERAL DOLGU MADDELERİ İLE POLİPROPİLEN BORULARIN KISA SÜRELİ İÇ BASINÇ PERFORMANS ÖZELLİKLERİNİN OPTİMİZASYONU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Makine Müh. Halit Erdem KARACAN**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 17 Ekim 2007**

**Tezin Savunulduğu Tarih: 28 Kasım 2007**

| Tez Danışmanı | Üye | Üye |
|---|---|---|
| Yrd.Doç.Dr.Şenol ŞAHİN | Prof.Dr.Paşa YAYLA | Prof.Dr.Abdullah MİMAROĞLU |
| (.....) | (.....) | (.....) |

**KOCAELİ, 2007**

## ÖNSÖZ

Geçtiğimiz yüzyılda bulunan çeşitli polimerizasyon yöntemleri ile üretimlerinin hız kazanıp çok kısa süre içerisinde geleneksel malzemelerin (demir ve çelik, bakır, alüminyum, ağaç, vs.) dahi üretimlerinin önüne geçerek adeta malzeme teknolojisinde yeni bir çağ açan plastik malzemeler günümüzde de bu yükselişlerini sürdürmektedir. Plastik malzemelerin üretilebilirliği başlangıçta gelişmiş ülkelerde başlayan yoğun araştırmalar ile hız kazanmış ve genel olarak bu ülkelerde üretime ve tüketime bağlı olarak gelişme göstermiştir. Fakat yapılan araştırmalar plastik sektöründeki tüketimin bundan sonraki aşamasının gelişmekte olan ülkelerde artışa geçeceğini göstermektedir.

Termoplastik (ısıtılarak şekil alabilen) poliolefin grubu malzemelere başta maliyeti düşürmek sonra da mekanik özellikleri arttırmak üzere mineral dolguların (kalsit, talk, vs.) ilave edilmesi üzerine çalışmalar yapılmış olmakla beraber sözü geçen bu dolguların özellikle basınçlı borularda kullanımı üzerine henüz yayınlanmış bir çalışma bulunmamaktadır. Bu doğrultuda Tübitak tarafından desteklenen 105M220 numaralı "Mineral Dolgulu Poliolefin Boruların Kısa ve Uzun Süreli İç Basınç Performans Özelliklerin Optimizasyonu" isimli deneysel araştırma projesi kapsamında yapılan bu çalışmada inorganik dolguların polipropilen boruların iç basınç performans özellikleri araştırılmış ve mineral katkılandırılmış basınçlı boruların basınç-sıcaklık-zaman (regresyon) eğrileri çıkarılmaya çalışılmıştır.

Bu çalışmanın oluşturulması sırasında ihtiyaç duyulan hammaddelerin teminindeki katkılarından dolayı BOREALIS A/S, TOTAL Petrochemicals A.Ş.'ne, mineral dolgu maddelerinin temin edilmesindeki katkılarından dolayı MİKRO MİNERAL A.Ş, MİKRON' S A.Ş. ve OMYA Madencilik A.Ş.'ne, harmanların hazırlanmasındaki katkılarından dolayı EMAŞ Plastik A.Ş.'ne, plastik boruların üretimi ve sevkiyatında göstermiş oldukları katkılardan ötürü IBG PAKPLASTİK A.Ş.'ne, deney laboratuarlarını kullanımımıza açmaları dolayısı ile TÜRKKABLO A.O.'na ve çalışanlarına gösterdikleri ilgiden dolayı teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca bana olan desteklerini hiç bir zaman eksik etmeyen başta çok değerli annem ve babam olmak üzere tüm aileme teşekkür ederim. Çalışma esnasında bilgi ve tecrübelerini en üst düzeyde paylaşan Sayın Prof. Dr. Paşa YAYLA' ya teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitimimin başlangıcından tez çalışmama kadar olan sürede ve tez çalışmam sırasında benim için çok kıymetli olan bilgilerini ve değerli zamanlarını paylaşan, her konuda destek olan saygıdeğer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Şenol ŞAHİN' e sonsuz minnet ve şükranlarımı sunar teşekkür ederim. Ayrıca deneylerin yapılmasındaki çok değerli yardımlarından ötürü Sayın Yrd. Doç. Dr. Tülin ŞAHİN' e, tez sürecinde gösterdikleri katkılardan dolayı Sayın Ar. Gör. Mak. Yük. Müh. İlbeyi KILAVUZ' a ve teknisyen Abdulkadir YAYLA' ya teşekkür ederim.

**İÇİNDEKİLER**

ÖNSÖZ ..... i
İÇİNDEKİLER ..... ii
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... iv
TABLOLAR DİZİNİ ..... vii
SİMGELER ve KISALTMALAR ..... viii
ÖZET ..... xi
İNGİLİZCE ÖZET ..... xii
1. GİRİŞ ..... 1
1.1. Problemin Açıklanması ve Hedefin Belirlenmesi ..... 3
1.2. Genel Bilgiler ..... 6
1.2.1. Plastik malzemelerin tarihsel gelişimi ve endüstrideki önemi ..... 6
1.2.2. Endüstriyel olarak polipropilenin önemi ..... 10
1.2.3. Plastik boruların tarihsel gelişimi ve polipropilen blok kopolimer boruların endüstrideki yeri ..... 12
1.2.4. Mineral dolgu maddelerinin poliolefin grubu plastik malzemelerde kullanımı ..... 13
1.2.4.1. Plastiklerde kalsiyum karbonat kullanımı ..... 14
1.2.4.2. Plastiklerde talk kullanımı ..... 15
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI ..... 16
2.1. Temel Bilgiler ..... 16
2.2. Plastik Malzemelerin Üretimi ..... 16
2.2.1. Polikondensasyon ..... 17
2.2.2. Polimerizasyon ..... 17
2.2.3. Poliadisyon ..... 17
2.3. Plastik Malzemelerin Özellikleri ..... 17
2.4. Polipropilen ..... 19
2.4.1. Polipropilen blok kopolimer ..... 22
2.4.2. İzotaktik polipropilende kristal yapılar ..... 24
2.4.3. Polipropilenin özellikleri ..... 25
2.4.4. Polipropilenin Reolojisi ..... 25
2.5. Polipropilen ve Mineral Dolgular ..... 26
2.6. Borulara İç Basınç Uygulanması ..... 30
3. MALZEME VE YÖNTEM ..... 32
3.1. Kullanılan Malzemeler ..... 32
3.1.1. Polipropilen blok kopolimer (PP-B) hammaddeleri ..... 32
3.1.2. Mineral dolgular ..... 33
3.2. Ön Çalışmalar ..... 33
3.2.1. Hammaddelerin üretimi ..... 33
3.2.2. Deney numunesi üretimi ..... 34
3.2.2.1. Enjeksiyon kalıplama ile deney parçalarının hazırlanması ..... 35
3.2.2.1. Ekstrüzyon ile boruların hazırlanması ..... 36
3.3. Deney Programı ..... 37

3.4. Deney Şartları, Deney Araçları, Deney Makineleri ve Deney Donanımları.....37
3.4.1. Çekme numunesi ve çekme deneyi.....38
3.4.1.1. Instron çekme makinesi ve programı.....39
3.4.2. Charpy numunesi ve Charpy deneyi.....40
3.4.2.1. Kullanılan Charpy darbe cihazı ve programı.....42
3.4.3. Shore D sertlik deneyi ve durometre.....43
3.4.4. Termomekanik analiz (TMA) deneyi ve numunesi.....44
3.4.5. Erime akış indeksi (EAİ) deneyi.....45
3.4.6. Yoğunluk Deneyi.....46
3.4.7. Hidrostatik iç basınç deneyi.....46
3.4.7.1. Hidrostatik iç basınç deney cihazı.....47
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....49
4.1. Çekme Deneyleri.....49
4.1.1. Hammaddelerin Kıyaslaması.....49
4.1.2. Minerallerin Kıyaslanması.....52
4.1.3. Mineral tane boyutunun çekme özelliklerine etkisi.....57
4.1.4. Farklı ekstrüzyon makinelerinde üretimin çekme özelliklerine etkisi.....58
4.1.5. Kaydırıcı (kalsiyum sterat) ilave edilmesinin çekme özellikleri üzerine etkisi60
4.1.6. Boru üretilen hammadde karışımlarının çekme özelliklerinin incelenmesi.....62
4.1.7. Çekme deneyleri sonuçlarının genel yorumu.....63
4.2. Charpy Çentik Darbe Deneylerinin Sonuçları.....64
4.2.1. Hammaddelerin kıyaslanması.....64
4.2.2. Minerallerin kıyaslanması.....67
4.2.3. Mineral tane boyutunun Charpy çentik darbe özellikleri üzerine etkileri.....69
4.2.4. Farklı makinelerde üretimin Charpy çentik darbe özellikleri üzerine etkileri..71
4.2.5. Kaydırıcı (kalsiyum sterat) ilave edilmesinin Charpy çentik darbe özellikleri üzerine etkisi.....73
4.2.6. Boru üretilen hammaddelerin Charpy çentik darbe özelliklerinin incelenmesi74
4.2.7. Farklı ortam sıcaklıklarında yapılan Charpy deneylerinin sonuçları.....76
4.2.8. Charpy çentik darbe deneylerinin genel yorumu.....81
4.3. Shore D Sertlik Deneyi.....81
4.4. Yoğunluk Deneyleri.....82
4.5. Erime Akış İndeksi (EAİ) Deneyleri.....87
4.6. TMA (Termomekanik Analiz) Deneyleri.....93
4.7. İç Basınç Deneyleri.....95
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....99
KAYNAKLAR.....110
EKLER.....119
ÖZGEÇMİŞ.....130

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1: Önemli malzeme gruplarının dünyadaki tüketimi (Menges, 1998) .....7
Şekil 1.2: Petrolün İşlenmesi (Ant ve Claus, 1997).....8
Şekil 1.3: Polimerlerin Sınıflandırılması (Akkurt, 2007) .....9
Şekil 1.4: Dünya plastik malzeme tüketimi ile ilgili varsayım (Menges, 1998).....10
Şekil 1.5: 2004 yılı dünya termoplastik talebi (Toplam talep = 157 milyon ton) (plan9.dpt.gov.tr Ziyaret Tarihi: 13/07/2007) .....11
Şekil 1.6: Önemli bazı termoplastiklerin 1987-1997 yılları arasındaki yıllık tüketim artışı (Brenner, 2000) .....11
Şekil 2.1: Plastik malzeme üretiminde en önemli üç kimyasal reaksiyon (Weissbach ve Bleyer, 1992).....16
Şekil 2.2: Polipropilenin oluşumu (Humbeeck, Ziyaret Tarihi: 15/07/2007) .....19
Şekil 2.3: Polipropilenin stereo izomerleri (Humbeeck, Ziyaret Tarihi: 15/07/2007) .....20
Şekil 2.4: PP'in Novolen gaz fazı prosesi (Karger ,1999) .....23
Şekil 2. 5: Bazı borular için oluşturulan logaritmik gerilme zaman grafikleri (Ant ve Claus 1997).....31
Şekil 3.1: Enjeksiyon kalıbının önden görünüşü.....35
Şekil 3.2: Çekme numunesinin boyutları.....38
Şekil 3.3: Gerilme-uzama diyagramında deformasyon noktaları (Friedrich, 1978)...39
Şekil 3 4: Charpy numunesi .....40
Şekil 3.5: Charpy deneyinde PP-B malzemesi için elde edilen tipik bir kuvvet-zaman diyagramı.....41
Şekil 3.6: Shore D sertlik ölçüm noktaları.....43
Şekil 3.7: TMA-50 Shimadzu .....44
Şekil 3.8: Boru numunesi boyutları .....47
Şekil 4.1: PPC2660' ın çekme özelliklerinin Imercarb 2XG dolgu oranına göre değişimi .....50
Şekil 4.2: PPB5015-Imercarb 2XG çekme özelliklerinin dolgu oranına göre değişimi .....50
Şekil 4.3: PPB5015' e göre akma ve kopma gerilmeleri ile akma ve kopma uzamalarının değişimi.....51
Şekil 4.4: PPB5015' e göre elastisite modüllerinin değişimi.....52
Şekil 4.5: PPB5015'in Imercarb 2XG ve Omyacarb 2X-KA mineralleri ile hazırlanan harmanlarından elde edilen numunelerin çekme özelliklerindeki değişim .....53
Şekil 4.6: PPB5015'in Turkcarb 2 minerali ile hazırlanan harmanlarından elde edilen numunelerin çekme özelliklerindeki değişim .....54
Şekil 4.7: Minerallerin PPB5015' in elastisite modülü üzerine etkileri .....54
Şekil 4. 8: Minerallerin PPB5015' in akma gerilmesi ve uzamasına etkileri .....55
Şekil 4.9: Minerallerin PPB5015' in kopma gerilmesine etkisi.....56
Şekil 4.10: PPB5015' in elastisite modülünün partikül büyüklüğüne göre değişimi .57

Şekil 4.11: PPB5015'in akma gerilmesi ve akma uzamasının partikül büyüklüğüne göre değişimi ....58
Şekil 4.12: Farklı makinelerde üretilen karışımlardan elde edilen numunelerin katkısız PPB5015' e göre elastisite modülü değişimi....59
Şekil 4.13: Farklı makinelerde üretilen karışımlardan elde edilen numunelerin akma uzamasının değişimi ....59
Şekil 4.14: Farklı makinelerde üretilen karışımlardan elde edilen numunelerin akma uzamasının değişimi ....60
Şekil 4.15: Kaydırıcının Imercarb 1G katkılı PPB5015'in elastisite modülü üzerine etkisi....60
Şekil 4.16: Kaydırıcının Imercarb 1G katkılı PPB5015' in akma gerilmesine etkisi.61
Şekil 4.17: Kaydırıcının Imercarb 1G katkılı PPB5015' in akma uzamasına etkisi ..61
Şekil 4.18: PPB5015' in boru üretimi için hazırlanan karışımlarından elde edilen numunelerin elastisite modüllerindeki değişim....62
Şekil 4.19: PPB 5015' in boru üretimi için hazırlanan karışımlarından elde edilen numunelerin akma gerilmesi ve uzamalarındaki değişim....63
Şekil 4.20: Hammaddelerin Charpy çentik darbe özelliklerinin kendi içerisindeki değişimleri....65
Şekil 4.21: PPB5015 ile PPC2660' ın Imercarb 2XG ile hazırlanan karışımlarının Charpy çentik darbe özelliklerinin değişimi ....66
Şekil 4.22: PPB5015' in farklı mineraller ile yapılan karışımlarında minerallerin Charpy çentik darbe dayanımı üzerine etkisi ....67
Şekil 4.23: PPB5015' in farklı mineraller ile yapılan karışımlarında minerallerin Charpy çatlak başlatma enerjisi üzerine etkisi ....68
Şekil 4.24: PPB5015' in farklı mineraller ile yapılan karışımlarında minerallerin çatlak ilerletme enerjisi üzerine etkisi ....68
Şekil 4.25: Farklı tane boyutuna sahip Imercarb $CaCO_3$ katkılı PPB5015 karışımlarında çentik darbe dayanımının katkısıza göre değişimi ....69
Şekil 4.26: Farklı tane boyutuna sahip Imercarb $CaCO_3$ katkılı PPB5015 karışımlarında Charpy çatlak başlatma enerjisinin katkısıza göre değişimi....70
Şekil 4.27: Farklı tane boyutuna sahip Imercarb $CaCO_3$ katkılı PPB5015 karışımlarında çatlak ilerleme enerjisinin katkısıza göre değişimi ....70
Şekil 4.28: Farklı makinelerde üretilen karışımlardan elde edilen numunelerin katkısız PPB5015' e göre Charpy çentik darbe dayanımı değişimi ....71
Şekil 4.29: Farklı makinelerde üretilen karışımlardan elde edilen numunelerin katkısız PPB5015' e göre Charpy çatlak başlatma enerjisinin değişimi ....71
Şekil 4.30: Farklı makinelerde üretilen karışımlardan elde edilen numunelerin katkısız PPB5015' e göre çatlak ilerletme enerjisinin değişimi....72
Şekil 4.31: Kaydırıcının Charpy çentik darbe dayanımı üzerine etkisi ....73
Şekil 4.32: Kaydırıcının Charpy çatlak başlatma enerjisi üzerine etkisi ....73
Şekil 4.33: Kaydırıcının çatlak ilerletme enerjisi üzerine etkisi ....74
Şekil 4.34: Boru üretimi için hazırlanan hammaddelerden elde edilen numunelerin Charpy çentik darbe dayanımlarının değişimi....75
Şekil 4.35: Boru üretimi için hazırlanan hammaddelerden elde edilen numunelerin Charpy çatlak başlatma enerjilerinin değişimi....75
Şekil 4.36: Boru üretimi için hazırlanan hammaddelerden elde edilen numunelerin çatlak ilerletme enerjilerinin değişimi ....76
Şekil 4.37: Katkısız PPB5015' in farklı sıcaklıklardaki Charpy darbe özelliklerinin değişimi....77

Şekil 4.38: Katkısız PPB5015' e göre hacimce % 10 katkılı PPB5015-$CaCO_3$ karışımlarının farklı sıcaklıklardaki Charpy darbe özelliklerinin değişimi .....77
Şekil 4.39: Katkısız PPB5015' e göre hacimce % 20 katkılı PPB5015-$CaCO_3$ karışımlarının farklı sıcaklıklardaki Charpy darbe özelliklerinin değişimi .....78
Şekil 4.40: Katkısız PPB5015' e göre hacimce % 30 katkılı PPB5015-$CaCO_3$ karışımlarının farklı sıcaklıklardaki Charpy darbe özelliklerinin değişimi .....78
Şekil 4.41: Farklı sıcaklıklarda hacimce farklı oranlarda dolgu içeren PPB5015-$CaCO_3$ karışımlarının darbe dayanımlarının değişimi.....79
Şekil 4.42: Farklı sıcaklıklarda hacimce farklı oranlarda dolgu içeren PPB5015-$CaCO_3$ karışımlarının Charpy çatlak başlatma enerjilerinin değişimi.....80
Şekil 4.43: Farklı sıcaklıklarda ve hacimce farklı oranlarda dolgu içeren PPB5015-$CaCO_3$ karışımlarının çatlak ilerletme enerjilerinin değişimi .....80
Şekil 4.44: PPB5015 hammaddesi ile üretilen numuneler üzerinde ölçülen Shore D sertlik değerlerinin $CaCO_3$ oranına bağlı olarak değişimi .....82
Şekil 4.45: PPB5015 ve PPC 2660 hammaddelerin yoğunluklarının $CaCO_3$ hacim oranına göre değişimi.....83
Şekil 4.46: Farklı minerallerin PPB5015' e ilave edilmesi ile yoğunluktaki değişimler.....83
Şekil 4.47: Kaydırıcı (kalsiyum sterat) ilave edilmesine göre yoğunluk değişimi.....84
Şekil 4.48: Deneme numunesi harmanlarından elde edilen numunelerin $CaCO_3$ oranına bağlı olarak yoğunluk değişimi.....84
Şekil 4.49: Boru üretimi için hazırlanan harmanlardan elde edilen numunelerin $CaCO_3$ oranına bağlı olarak yoğunluk değişimi.....85
Şekil 4.50: Granül haldeki boru hammaddelerinin yoğunluk değişimi.....85
Şekil 4.51: Değişen boru çaplarına ve hacimce dolgu oranlarına göre granül halde ve üretilmiş borudan alınan numunelerin yoğunluk değişimleri.....86
Şekil 4.52: Mineral dolgu oranına göre hammaddelerin EAİ .....87
Şekil 4.53: Farklı firmalardan alınan mineraller ile katkılandırılmış PPB 5015'in EAİ' nin değişimi .....88
Şekil 4.54: Kaydırıcının EAİ üzerine etkisi .....88
Şekil 4.55: Granül ve enjeksiyon numunelerinin EAİ değerlerinin mineral tane boyutu ve katkı oranına bağlı olarak değişimi .....90
Şekil 4.56: Farklı makinelerinde üretilen harmanlardan basılan enjeksiyon numuneleri üzerinden EAİ .....91
Şekil 4.57: Boru üretimi için hazırlanan granül haldeki hammaddenin EAİ.....92
Şekil 4.58: Ekstrüzyon yöntemi ile üretilen borudan alınan numunelerin EAİ .....93
Şekil 4. 59: Hacimce dolgu oranına bağlı olarak yumuşama sıcaklığı değişimi (boru iç yüzeyinden) .....94
Şekil 4.60: Hacimce dolgu oranına bağlı olarak yumuşama sıcaklığı değişimi (boru dış yüzeyinden) .....94
Şekil 4. 61: Katkısız PPB5015 boruların 20 $^oC$ sıcaklıktaki regresyon eğrileri.....95
Şekil 4. 62: $\Phi$ 63 çapındaki Imercarb 1G katkılı PPB5015 borunun 20 $^oC$ sıcaklıktaki regresyon eğrisi.....95
Şekil 4. 63: $\Phi$ 75 çapındaki Imercarb 1G katkılı PPB5015 borunun 20 $^oC$ sıcaklıktaki regresyon eğrisi.....96
Şekil 4. 64: $\Phi$ 90 çapındaki Imercarb 1G katkılı PPB5015 borunun 20 $^oC$ sıcaklıktaki regresyon eğrisi.....96
Şekil 4. 65: Farklı hacim oranlarında dolgu içeren PPB5015-$CaCO_3$ boruların çaplara göre 20 $^oC$ sıcaklıktaki regresyon eğrileri.....97

## TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1. 1: Önemli konstrüksiyon malzeme gruplarında ulaşılabilir teorik mukavemet değerlerinin karşılaştırılması (Friedrich, 1978) ..... 9
Tablo 2. 1: aPP, sPP, iPP önemli bazı tanım değerlerinin karşılaştırılması (Clayfield 1993) ..... 25
Tablo 2. 2: Kalsiyum Karbonatın İçeriği ve Özellikleri (Gachter ve Müller, 1990) ..29
Tablo 3.1: PP-B ve PPC malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerine ait üretici verileri (Borealis 2004 , Total 2007). ..... 33
Tablo 3.2: Mineral dolguların imalatçı verileri (Mikron'S, Mikromineral, Omya 2007) ..... 33
Tablo 3.3: Boru hammaddelerinin hazırlanmasında kullanılan yüksek üretim kapasiteli ikiz vidalı ekstruderin teknik bilgileri (EMAŞ, 2007) ..... 34
Tablo 3.4: Ön deneme numunelerinin hammaddelerinin hazırlanmasında kullanılan düşük üretim kapasiteli ikiz vidalı ekstruderin teknik bilgileri (EMAŞ, 2007) ..... 34
Tablo 3.5: ALLROUNDER 370 CMD model enjeksiyon makinesinin teknik özellikleri (ARBURG, 2007) ..... 35
Tablo 3.6: Deney numunesi üretiminde kullanılan enjeksiyon ayarları ile soğutma suyu sıcaklıkları ..... 36
Tablo 3.7: Tek vidalı plastik boru ekstrüzyon makinesine ait teknik bilgiler (IBG Pakplastik, Krauss- Maffei 2007). ..... 36
Tablo 3.8: Boru üretimindeki ekstrüzyon sıcaklıkları (IBG Pakplastik Konya, 2007) ..... 37
Tablo 3.9: Charpy deneyinde deney programı ayarları ..... 43
Tablo 3.10: TMA deney ayarları ..... 45
Tablo 3.11: İç basınç deney numunelerin boyları ..... 47

**SİMGELER ve KISALTMALAR**

AO : Ağırlık oranı
b : Darbe numunesi genişliği
C : Karbon
$CaCO_3$ : Kalsiyum karbonat, kalsit
$CH_3$ : Metil molekülü
$(C_v)_{Fmaks.}$ : Maksimum çatlak başlatma enerjisi
$cm^3$. : Santimetreküp
$C_v$ : Charpy çentik darbe mukavemeti
$C_{viler.}$ : Çatlak ilerletme enerjisi
D, $\Phi$ : Boru çapı
D/t : Boru çapı / boru et kalınlığı
dak. : Dakika
E : Elastisite modülü
F : Kuvvet
g. : Gram
h : Darbe numunesi kalınlığı
H : Hidrojen
HO : Hacim oranı
j. : Joule
kg. : Kilogram
kg/h. : Ekstruder üretim kapasitesi
kg/sa. : Enjeksiyon makinesi eritme kapasitesi
kN. : Kilo Newton
kW. : Kilo Watt
L/D : Boru boyu / boru çapı
$l_1$ : Toplam boru boyu
$l_2$ : Borunun başlıklar içerisinde kalan kısmının uzunluğu
log t : Logaritmik zaman
log σ : Logaritmik gerilme
m. : Metre
mm. : Milimetre
ms. : Milisaniye
N. : Newton
$^o$ C : Derece Santigrat
$^o$ F : Derece Fahrenayt
s. : Saniye
t : Boru et kalınlığı, süre
$T_g$ : Camsı geçiş sıcaklığı
$\varepsilon_B$ : Kopma uzaması
$\varepsilon_y$ : Akma uzaması
ρ : Yoğunluk

$\sigma_B$ : Kopma gerilmesi
$\sigma_{teo}$ : Teorik mukavemet
$\sigma_y$ : Akma gerilmesi
$\Phi_c$ : Charpy geometrik düzeltme faktörü
W : Darbe enerjisi
$W_{Fmax}$ : Maksimum kuvvetteki darbe enerjisi

**Kısaltmalar**

A.B.D. : Amerika Birleşik Devletleri
A.O. : Anonim Ortaklığı
A.Ş. : Anonim Şirketi
ABS : Akrilonitril Bütadien Stiren
aPP : Ataktik Polipropilen
ASTM.: American Society for Testing Materials (Amerikan Malzeme Test Birliği)
DMA : Dinamik Mekanik Analiz
DSC : Differantial Scanning Calorimeter (Diferansiyel taramalı kalorimetre)
EAİ : Erime Akış İndeksi
HDPE : High Density Polyethylene (yüksek yoğunluklu polietilen)
IPT : Insitut für Prüftechnick (test tekniği enstitüsü)
ISO : Uluslararası standart organizasyonu (Intarnational standart organisation)
iPP : İzotaktik Polipropilen
LLDPE : Lineer Low Density Polyethylene (Liner düşük yoğunluklu polietilen)
Makboru : Granül halde boru harmanlarının üretiminde kullanılan çift vidalı ekstruder
Makdene : Granül halde deneme numunesi harmanlarının üretiminde kullanılan çift vidalı ekstruder
Bec5015 : Borealis firmasından temin edilen polipropilen blok kopolimer
maks. : Maksimum
MFI : Melt Flow Index (Erime Akış İndeksi)
MPa : Megapaskal
$M_w$ : Moleküler ağırlık
MWD : Moleküler Ağırlık Dağılımı
PA : Poliamid
PE : Polietilen
PE-X : Çapraz bağlı Polietilen
PP : Polipropilen
PPB : Polipropilen blok kopolimer
PPC : Polipropilen heterofazlı kopolimer
PPC2660-EU : Total firmasından temine edilen polipropilen heterofazlı kopolimer
PPH, Tip1 : Polipropilen Homopolimer
PPRC, Tip 3 : Polipropilen random kopolimer
PS : Polistiren
PVC : Polivinilklörür
PVC-U : Sert polivinilklörür
SDR : Standart dimension rate (standart boyut oranı)
SEM : Scanning Electeron Microscopy (Taramalı elekteron mikroskobu)
sPP : Sindiyotaktik Polipropilen

Tip 2 : Polipropilen blok kopolimer
Tip I,II : Monoklin formda α (alfa) kristalin kafes sistemi
Tip III, IV: β (beta) formda kafes sistemi
TMA : Termomekanik Analiz
TÜBİTAK : Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
TSE : Türk Standartları Enstitüsü
TS : Türk Standardı
yy. : Yüzyıl
YYPE : Yüksek Yoğunluklu Polietilen
VYS : Vikat yumuşama sıcaklığı

# MİNERAL DOLGU MADDELERİ İLE POLİPROPİLEN BORULARIN KISA SÜRELİ İÇ BASINÇ PERFORMANS ÖZELLİKLERİNİN OPTİMİZASYONU

**Halit ERDEM KARACAN**

**Anahtar Kelimeler :** Polipropilen blok kopolimer, mineral dolgular, kalsiyum karbonat, regresyon eğrileri, iç basınç özellikleri.

**Özet:** Bu çalışmada, poliolefin grubu plastiklerden olan ve basınçlı boru sistemlerinde kullanılan polipropilenin blok kopolimer (PP-B) boruların kısa süreli iç basınç performans özelliklerine kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) mineral dolgu maddesinin etkisi çalışılmıştır. İki farklı çift vidalı ekstrüzyon makinesinde hacimce %10, %15, %17,5, %20 ve %30 oranlarında $CaCO_3$ mineral dolgu maddesi granül haldeki polipropilen blok kopolimer boru hammaddesine toz halde ilave edilerek granül halde mineral dolgulu poliolefin karışımlar elde edilmiştir. Mineral dolgulu polipropilen blok kopolimer boru hammaddesi elde edildikten sonra enjeksiyon makinesinde daha önceden özel olarak hazırlanmış enjeksiyon kalıbına basılarak numuneler elde edilmiştir. Elde edilen numuneler çekme, Charpy darbe, Shore D sertlik, termomekanik analiz, erime akış indeksi ve yoğunluk testlerine tabi tutulmuştur. Ayrıca aynı hammadde karışımlarından tek vidalı sürekli ekstrüzyonla üretilen mineral dolgulu borulara iç basınç testleri uygulanmıştır. Yapılan tüm testlerde mineral dolgulu PP-B hammadde ve dolgusuz PP-B hammadde özelliklerindeki farklılıklar mineral dolgu oranlarına bağlı olarak açıklanmaya çalışılmıştır. Ayrıca elde edilen verilerle boruların basınç-sıcaklık-zaman (regresyon) eğrileri çizilmiştir.

**OPTIMIZATION OF SHORT TIME INTERNAL PRESSURE PERFORMANCE PROPERTIES OF MINERAL FILLED POLYPROPYLENE PIPES**

**Halit ERDEM KARACAN**

**Keywords:** Polypropylene block copolymer, mineral fillers, calcium carbonate, regression curves, internal pressure properties.

**Abstract:** In this study, the effect of calcium carbonate ($CaCO_3$) as a mineral filler on short time internal pressure performance properties of polypropylene block copolymer (PP-B) which is from polyolefin group of plastics and used at pressured pipe systems was studied. $CaCO_3$ mineral filler in powder form added in to granule form PP-B pipe raw material at ratios of %10, %15, %17,5, %20 and %30 by volume by two different twin screwed extruder, and so mineral filled polyolefin compounds were obtained in granule form. PP-B pipe raw material was injected in to the mould which was specially prepared before and than samples were prepared with injection moulding machine. Various tests namely tensile, Charpy impact, Shore D hardness, thermomechanical analysis (TMA), melt flow index (MFI) and density were applied to these specimens. Furthermore internal pressure tests were carried out on the pipes producted from the same raw material compounds by single screwed extruder. For all tests, differences between the mineral filler added PP-B compounds and pure PP-B were explained with the dependence on added mineral fillers ratios. Finally, the pressure-temperature-time (regression) curves of pipes were obtained to asses the filler effects.

# 1. GİRİŞ

Bu çalışma 105M220 numaralı "Mineral Dolgulu Poliolefin Boruların Kısa ve Uzun Süreli İç Basınç Performans Özelliklerin Optimizasyonu" isimli Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) destekli olarak yürütülen projenin temel konularından birini ele almak üzere gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında ülkemizdeki plastik boru üretici ve kullanıcılarının yanında plastik işleme sektöründe faaliyet gösteren birçok hammadde ve mamul üreticisi ile ithalatçılar için boru ve mamullerinin fiziksel özelliklerini ihtiyaçlara uydurabilmek, maliyet/iş başarı indisini optimize etmek ve işlemeyi geliştirebilmenin yanında boru ve mamulünün fiyatını belirlemede gerekli olan veriler için temel bilgilerin elde edilmesi hedeflenmiştir. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu'na göre ülkemizde bulunan çok büyük rezerv potansiyeline sahip olan kaliteli kalsitin kullanımı ile ülke ekonomisine daha verimli bir şekilde katkı sağlanarak, kalsit yataklarında üretim yapan yaklaşık 20 civarındaki kuruluşun (DPT, 2001a) ve plastik sektöründe % 97'si küçük ve orta ölçekli olan yaklaşık 6000 civarında iş yerinin iş hacmini arttırarak gelişmesi ve rekabet gücünü yükseltmesi sağlanabilir. Ayrıca bu konu üzerine yapılacak olan çalışmalardan alınabilecek olumlu sonuçlar ile %70'i yurt dışından ithal edilmekte (DPT, 2001b) olan plastik boru hammaddesinin birim mamul için kullanımı daha az ve verimli kullanılabileceğinden ülke ekonomisine de katkı sağlanabilecektir.

Plastik boruların hem maliyetlerini düşürüp kalitelerini yükseltmek hem de kullanım alanlarını genişletmek için ana polimer içine birtakım dolgu ve katkı maddeleri katılmaktadır. Bu katkıların doğru ve uygun oranlarda kullanımı katkılarının yararını maksimize etmek için bir zorunluluktur. Bu dolguların önemlilerinden olan ve Ülkemizde de kaliteli ve zengin rezervleri bulunan kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) ve talk gibi iki farklı tip mineral dolgu maddesinin poliolefin grubu boruların iç basınç performans özelliklerine etkisi konusunda ciddi bir çalışma yapılmamış olmasının

yanında mineral dolgulu poliolefin grubu boruların Basınç-Sıcaklık-Zaman (regresyon) eğrileri hala belirsizliğini korumaktadır.

Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı verilerine göre plastik sektöründeki tüketim miktarı 1994-1999 yılları arasında 1.230.324 tondan 1.933.471 tona çıkarak büyük bir ilerleme kaydetmiş fakat bu rakamların yaklaşık olarak termoplastik malzemeler için 1.200.000 tonunun yurt dışından ithal edildiği bildirilmektedir (DPT, 2001b). 2006 yılında 2.921.000 ton plastik hammaddesi ve 430.000 tonda plastik mamul ithalatı yapılmış olup, toplam plastik ithalatı 3.351.000 ton olarak gerçekleşmiştir. Aynı yılda sektörde toplam ithalat ton bazında %17, dolar bazında %15 artış göstermektedir (Plastik-TR, Ziyaret Tarihi: 30/08/2007). Türkiye'nin plastik işleme sanayi ürünleri ithalatı 2006 yılında bir önceki yıla göre % 12 oranında artarak 2.104 milyon dolar olmuştur. Toplam plastik işleme sanayisi ürünleri ithalatının 897 milyon dolarını plastikten yarı mamul ürünler, 1.207 milyon dolarını ise plastikten mamul eşyalar oluşturmaktadır (Bektaşoğlu, 2007). 2007 yılının ilk 3 ayında 929.000 ton plastik hammaddesi ithal edilerek ithalata 1 milyar 493 milyon dolar ödenmiştir. Plastik hammadde ithalatı, 2006 yılının eş dönemine kıyasla kilogram (kg) bazında % 11, döviz bazında da % 27 artmıştır. Yılın ilk 3 aylık eğiliminin aynı şekilde devam etmesi halinde 2007 sonunda plastik hammadde ithalatının 3,7 milyon tona, ödenen dövizin de 6 milyar dolara (yaklaşık olarak 7,8 milyar YTL) erişmesi beklenmektedir (PAGEV, Ziyaret Tarihi : 30/08/2007).

Yukarıda rakamsal olarak ifade edilen plastik ithalatı göz önüne alındığında sektörde yurt dışına çıkan para ve dövizin büyüklüğü ortaya çıkmaktadır. Termoplastik hammaddesine yapılacak olan hacimce en az %10 (ağırlıkça yaklaşık olarak % 20) alternatif bir malzeme kullanımı mümkün olduğu taktirde kağıt üzerinde hesaplanabilen potansiyel tasarruf miktarı yaklaşık olarak 1,5 Milyar YTL olmaktadır. Bu rakam potansiyelin ve pazarın büyüklüğünü göstermesi açısından çarpıcı olmaktadır. Hacimce bu orandan daha büyük oranlarda alternatif hammadde kullanılabilmesi durumunda da bu rakamın daha da büyüyebileceği aşikârdır.

## 1.1. Problemin Açıklanması ve Hedefin Belirlenmesi

Plastik hammaddeler çeşitli yöntemlerle ürünlere dönüştürülürken nihai ürünün gerek maliyetlerini azaltmak gerekse kalitesini iyileştirmek için şekillendirme esnasında ana plastiğe birtakım katkı ve dolgu maddeleri ilave edilirler. Polivinilklorürden (PVC) üretilen ürünlerde bu katkılar dünyada olduğu gibi ülkemizde de yıllardır kullanılmaktadır. Ancak insan sağlığının ön planda olduğu ürünlerde kullanılması ve kullanım sonrası imha edilmesi sırasında çevreye zarar vermesi ile ilgili sürekli tartışma konusu olan PVC'nin yerine farklı malzemelerin kullanılması konusunda çalışmalar gelişmiş ülkelerde hızla devam etmektedir. Poliolefin grubu plastiklerden olan Polietilen (PE) ve Polipropilen (PP) malzemelerden üretilen ürünlerde de bu katkıların kullanılabileceği konusunda son yıllarda sürdürülen birtakım araştırmalar mevcuttur. (Naiki 2000, Mısra ve diğ. 2004, Leong ve diğ. 2004a, 2004b, Şahin ve Yayla 2005, Marisa ve diğ. 2005, Velasco ve diğ. 1996).

Literatürde var olan bu çalışmaların ortak sonuçlarına bakıldığında $CaCO_3$ ve talk mineral dolgu maddeleri kullanılarak ve doğru karışım oranlarında termoplastiklerin bazı özelliklerinin olumsuz bazı özelliklerinin de olumlu yönde etkilenebileceği görülebilmektedir. Bu dolguların ilave edilmesinde doğru ve uygun oranların kullanılması katkıların yararının maksimize etmek için zorunluluk arz etmektedir.

Türkiye'de son yıllarda plastik malzeme üretimi ve buna bağlı olarak tüketimi bilinçli ve/veya bilinçsiz bir şekilde önü kesilemeyecek bir hız ile artmaktadır. Sekizinci kalkınma planına göre ülkemizde kullanılan plastik hammaddesinin yaklaşık olarak % 70' lik kısmı yurt dışından ithal edilmektedir. Bu ise yurt dışına yapılan döviz çıktısının boyutunu anlamak için yeterli bir ölçüdür. ( DPT, 2001b).

Granül halde polipropilen blok kopolimer PPB ve polipropilen heterofazlı kopolimer (PPC) boru hammaddeleri Avrupa'da poliolefin (PP ve PE) grubu boru hammaddelerinin üretiminde lider konumunda olan sırasıyla Borealis A/S ve Total Petrochemicals firmalarından temin edilmiştir. $CaCO_3$ mineralleri ise toz halde

Omya Madencilik Sanayi ve Ticaret A.Ş., Mikromineral A.Ş. ve Mikron'S firmalarından üç faklı partikül boyutunda sağlanabilmiştir.

Yerli ve yabancı literatürde kalsit mineral dolgusunun basınçlı boruların iç basınç performans özellikleri üzerine etkileri konusunda yeterli sayıda araştırma sonucu ve yayınlanmış eser bulunmamaktadır. Ancak kalsiyum karbonat ($CaCO_3$ ) mineral dolgusunun poliolefin grubu (PE ve PP) malzemelerin fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri üzerine etkileri konusunda yerli ve yabancı literatürde çok sayıda araştırma sonucu ve yayınlanmış eser bulunmaktadır.

Yapılan çalışmada kalsit mineral dolgusunun basınçlı boru sistemlerinde kullanılan boruların iç basınç performans özellikleri üzerine etkileri öncelikli hedef olarak belirlenmiş, çalışma ile elde edilecek sonuçların kullanılabilir ve dolayısıyla güvenirliliğini arttırmak üzere $CaCO_3$ mineralinin poliolefin grubu plastik malzemelerin fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine etkileri de literatürde var olan çalışmalarla karşılaştırma amaçlı olarak ayrıca araştırılmıştır.

Farklı yönde dönen çift vidalı ekstrüzyon makinelerinde granül halde bulunan poliolefin hammaddeleri ile toz halde bulunan farklı partikül büyüklüğüne sahip kalsit mineralleri farklı % hacim oranlarında (10; 15; 17,5; 20; 30) karıştırılarak granül halde boru hammaddeleri elde edilmiştir. Elde edilen boru hammaddelerinin mekanik ve fiziksel özellikleri literatür ile karşılaştırmak üzere özel olarak hazırlanmış enjeksiyon kalıplarına enjeksiyonla kalıplama yöntemi ile basılmış ve elde edilen standart deney numunelerinin mekanik ve fiziksel özelliklerinin ;

a) Mineral dolgu partikül büyüklüğüne (tane boyutu),
b) farklı ağırlıkça ve/veya hacimce oranlarda (%10; 15; 17,5; 20; 30) mineral dolgu ilave edilmesine,
c) kaydırıcı ilave edilmesine,
d) mineral dolgunun farklı üretici firmalarından temin edilen farklı fiziksel ve mekanik özelliklere sahip poliolefin hammaddelerinde kullanılmasına,
e) farklı firmalardan alınan mineral dolguların ilave edilmesine,
f) farklı ekstrüzyon makinelerinin kullanılmasına bağlı olarak değişimi incelenmiştir.

Mineral dolgulu boru malzemelerin mekanik ve fiziksel özellikleri, malzemelere uygulanan çekme, Charpy darbe, Shore D sertlik, termomekanik analiz (TMA), yoğunluk, eriyik akış indeksi (EAİ) deneyleri uygulanarak belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca farklı sıcaklıklarda yapılan Charpy darbe deneyi numunelerinin kırılma yüzeylerinin dijital fotoğraf makinesi ile makro ölçekli resimleri çekilmiştir.

İç basınç testi uygulanacak olan borular ise tek vidalı ekstrüzyon yöntemi ile ilgili standartlarda belirtilen SDR (standart dimension rate=standart boyut oranı) 11 çap/et kalınlığı oranına bağlı olarak üretiliştir. Elde edilen borulardan kesilerek alınan numunelere 20 $^{o}$C ortam sıcaklığında statik iç basınç deneyleri uygulanarak borunun çevresel gerilmesi ile Basınç-Sıcaklık-Zaman (Regresyon) eğrilerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Sonuçların katkısız boru hammaddesinden üretilen borular ile karşılaştırılması yapılarak mineral katkılı karışımlarından elde edilmiş boruların iç basınç performans özellikleri üzerine ;

a) mineral dolgu partikül büyüklüğünün,
b) farklı % hacim ve/veya % ağırlık oranlarında mineral dolgu maddesi ilave edilmesinin araştırılması hedeflenmiştir.

## 1.2. Genel Bilgiler

Temiz su iletimi ile dağıtımında, atık suların toplanıp atılmasında, gıda maddelerin, yüksek derecede saf sıvıların, kimyasalların ve gazların nakliyesinde, ısıtma ve soğutma, basınçsız, basınçlı ve vakumlu sistemlerin uygulamalarında farklı malzemelerden yapılmış çok farklı türlerde boru iletim sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Kesintisiz, temiz ve ekonomik bir iletim, dağıtım ve aktarmanın sağlanabilmesinin yanında sistemin güvenilir bir şekilde uzun süre çalışması boru iletim sistemlerinde öncelikli olarak beklenen özelliklerdendir (Şahin, 2002).

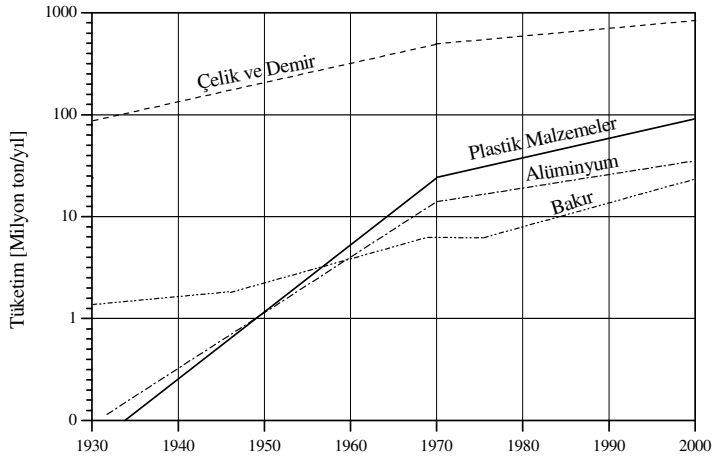
Evsel, endüstriyel (enerji, çimento, kimya v.s.) ve tarımsal sulama gibi değişik kullanım alanlarına sahip olan boru iletim sistemlerinde, boru hattının döşendiği ortam koşulları (ortam sıcaklıklarının değişmesi, borunun iç ve dış basınçlara maruz kalması, boru iç ve dış yüzeylerinin korozyon etkisine maruz kalması) ile taşınacak madde özelliklerinin ihtiyaçlara bağlı olarak değişmesi (maddenin fiziksel hallerinin değişmesi yanında kimyasal tutarlılıklarının değişmesi diğer bir ifade ile kimyasal ve zehirli maddelerin taşınması) ve benzeri bir çok nedenden dolayı kullanılan malzemelerin özelliklerinin ve boru bağlantı şekillerinin de sürekli geliştirilmesi gerekmektedir (Duran 2005, Yayla 2002, Ant ve Claus 1997).

### 1.2.1. Plastik malzemelerin tarihsel gelişimi ve endüstrideki önemi

Pratikte söylenen plastik terimi, reçine şeklinde elde edilebilen veya polimerize edilmiş temel reçineden elde edilmiş biçimde olan organik polimerdir (Charles, 1996). 1862 yılında İngiliz kimyacı Alexander Parkes, kolayca kalıplanabilen ve biçimlendirilebilen, "Parkesine"(parkesin) adlı bir plastik hazırlamıştır. İlk sentetik lif ise 1889 yılında, nitro selülozdan yapılan yapay ipektir. 1909 yılında A.B.D' li kimyacı Leo Baekeland tümüyle yapay bir plastik olan bakaliti fenol ve formaldehidi kullanarak elde etmiştir. 1922 yılında Herman Standinger plastiklerin küçük moleküllerin birleştirilmesiyle oluşan dev moleküller ya da polimerler olduğunu göstermiştir. Benzer moleküllerin polimer zincirleri oluşturacak biçimde bağlanması anlamına gelen polimerizasyon işlemi ile kimya sanayi hızla gelişmiştir. İkinci Dünya Savaşı plastik endüstrisinin gelişiminde en önemli etkenlerden birisi

olmuştur. Günümüzdeki plastiklerin en önemlilerinden biri olan polistirenin (PS) ticari üretimine 1930 yılında başlanmış, 1931 yılında ise Almanya'da PVC üretilmiştir. Naylon olarak bilinen ilk poliamid (PA) plastik 1934 yılında A.B.D' nde kimyacı W. H. Carothers tarafından bulunmuş ancak 1937 yılına kadar endüstriyel olarak büyük ölçüde üretimine geçilememiştir. 1954' te yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), 1956' da polipropilen (PP) ve polikarbonatların üretimi başarılmıştır (Akkurt 1991, Marşoğlu 1986, Keskin 1989, Güler ve Çobanoğlu 1997, Karaarslan 2007, Pişkin 1987).

Sahip oldukları birçok üstün özellikleri dolayısıyla ahşap, demir gibi geleneksel malzemelere rakip olma durumuna gelen plastik malzemeler sağlamlık, dayanıklılık, hafiflik, iyi yalıtkan özellikler, kolay şekillendirilebilmeleri dolayısıyla değişik sektörlerde kullanım alanı bulmuş ve günlük yaşamın neredeyse her kademesine girmiş bulunmaktadır (Güler ve Çobanoğlu 1997, Friedrich 1978, Menges 1998, Demir ve diğ. 2006). Şekil 1.1'de geleneksel malzemeler göre plastik malzemeler grubu büyük gelişim oranı gösterdiği görülmektdir (Menges 1998).

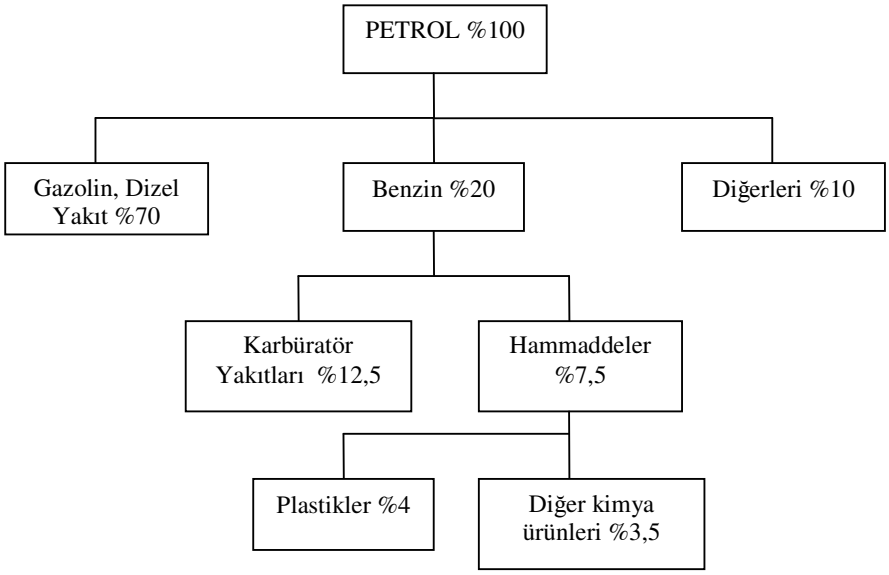



Şekil 1. 1: Önemli malzeme gruplarının dünyadaki tüketimi (Menges, 1998)

Bunun nedenleri arasında mekanik özelliklerinden ziyade kolay işlenebilirlikleri (örneğin; karmaşık şekilli parçaların enjeksiyonla kolayca imal edilebilmesi), düşük özgül ağırlıkları, kimyasal dayanıklılıkları ve yalıtkan özellikleri sayılabilir. Ayrıca elde edilme masrafları ve özellikle şekil verme sırasında enerjinin düşük olması (Menges 1998, Tjong ve Li. 1997) plastik malzemelerin ticari öneminin ve üretim

kapasitesinin buna bağlı olarak ta tüketiminin her geçen gün artmasına neden olmuştur. 1930'da ABD'de yalnızca 23.000 ton/yıl olan plastik üretiminin, 1949'da 570.000 ton/yıl ve sonrasında 1979' da 19milyon ton/yıl değerine ulaşarak çelik üretiminin önüne geçmesi dünyada plastiğe olan ilginin nedenli hızlı büyüdüğünü göstermek açısından iyi bir örnek teşkil etmektedir (Karaarslan, 2007).

Petrol ve petrol ürünleri ile doğalgazdan elde edilen monomerler, polimer üretiminde temel madde olarak kullanılmaktadır (Michaeli ve diğ. 1998, Ant ve Claus 1997, Yaşar 2001, Çetinel 2000). Uygun teknolojilerin geliştirilmesi ile karbon taş kömürü, ağaç, kireç taşı, havadaki karbondioksit, vb. karbon (C) verebilen her maddeden polimer sentezleyebilmek mümkün hale getirilmiştir. Bu nedenle hammaddesi tükenmeyecek olan tek malzeme grubu polimer malzemelerdir (Menges, 1998). Şekil 1.2' de de görüldüğü üzere günümüzde büyük çoğunluğu petrolden elde edilen plastikler işlenen petrolün sadece % 4' lük bir kısmını oluşturmaktadır (Ant ve Claus 1997).




Şekil 1.2: Petrolün İşlenmesi (Ant ve Claus, 1997)

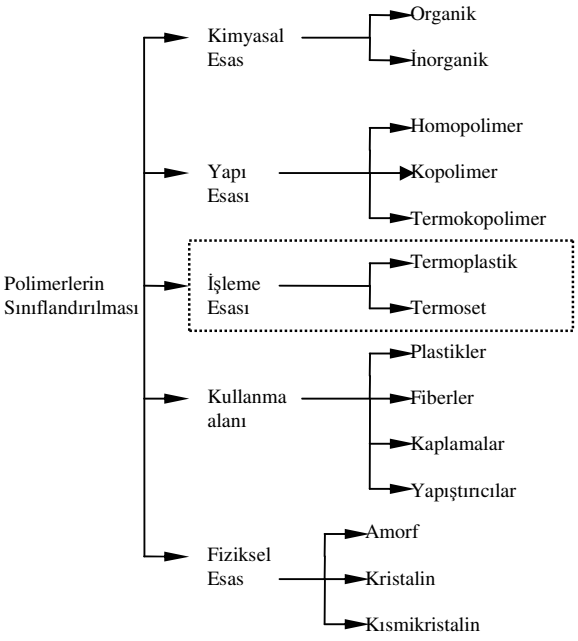
Hornbogen plastiklerin geliştirilmesinin bu malzemelerin mekanik özelliklerini geliştirme doğrultusunda yapılması gerekliliğini savunmuştur. Çünkü bu

malzemelerin makromoleküler yapıları dolayısıyla çelik veya alüminyum alaşımlarından daha büyük rezervleri bulunmaktadır Tablo 1.1 (Friedrich, 1978).

Tablo 1. 1: Önemli konstrüksiyon malzeme gruplarında ulaşılabilir teorik mukavemet değerlerinin karşılaştırılması (Friedrich, 1978)

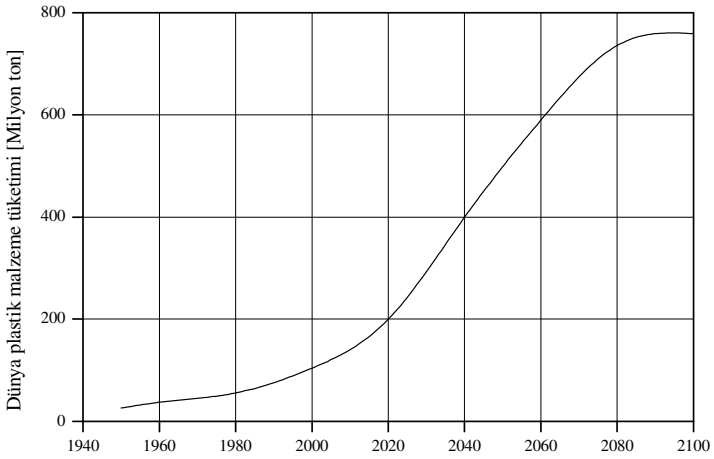
| Malzeme | Yoğunluk(ρ) [g/cm$^3$] | Teorik Mukavemet [$\sigma_{teo}$] [N/mm$^2$] | Teorik Mukavemet / Yoğunluk Oranı [$\sigma_{teo}$ / ρ] |
|---|---|---|---|
| Çelik | 7,8 | 6000 | 7,5 |
| Alüminyum | 2,7 | 2000 | 7,5 |
| Titan | 4,5 | 3500 | 8,0 |
| Plastik Malzeme | 1,0 | 6000 | 60,0 |
| Beton | 2,5 | - | - |

Araştırmacılar başlangıçta doğal polimerlerin modifikasyonu ile uğraşmışlar daha sonraları yüksek moleküllü polimerleri suni olarak sentezleyebilmeyi başarmışlardır (Karaarslan, 2007, Şahin, 2002). Polimer sınıflandırılmasında en çok kullanılan işleme esasına göre sınıflandırma olup (Şekil 1.3), bu grupta polimerler termoplastik (ısı ile tekrar şekillendirilebilen) ve termoset (ısı ile tekrar şekillendirilemeyen) olarak sınıflandırılmaktadır (Akkurt, 2007).




Şekil 1.3: Polimerlerin Sınıflandırılması (Akkurt, 2007)

Teitge'nin plastik tüketiminin nüfus artışına bağlı olarak gelecekteki durumu üzerine yaptığı varsayıma göre (Şekil 1.4) gelecekte büyük gelişmelerin özellikle gelişmekte olan ülkelerde olacağını göstermektedir (Menges, 1998).



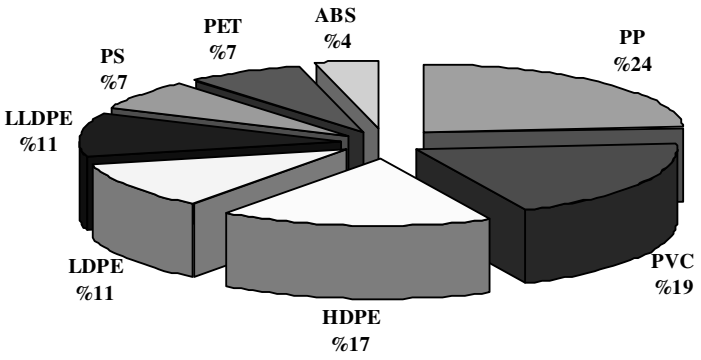

Şekil 1.4: Dünya plastik malzeme tüketimi ile ilgili varsayım (Menges, 1998)

Dünyada plastik malzeme kullanımı 2003 yılında 170 milyon tonun üzerine çıkmış ve bu değerin her yıl % 10 artış göstererek 2010 yılında yılda 250 milyon tona ulaşacağı tahmin edilmektedir (Bektaşoğlu 2005, Şahin ve Yayla 2005).

### 1.2.2. Endüstriyel olarak polipropilenin önemi

20. yy'ın ortalarından itibaren Ziegler-Natta polimerizasyonunun keşfedilmesi ile yüksek yoğunluklu polietilenin (YYPE) üretilebilmesinin başarılması sonrasında plastik malzeme üretiminde büyük bir ilerleme kaydedilmiş ve yeni malzemelerin üretilebilmesine ivme kazandırmıştır. 1960' lı yıllarda ticari üretime geçilen PP düşük fiyatı nedeniyle büyük bir ilgi görmüştür (Yaşar 2001, Friedrich 1978). Poliolefin grubu plastikler yaklaşık olarak dünya plastik endüstri üretiminin %50'sini oluşturmakta ve bunların içerisinde PP'in ise %20'lik bir paya sahiptir (Francis, 2004).

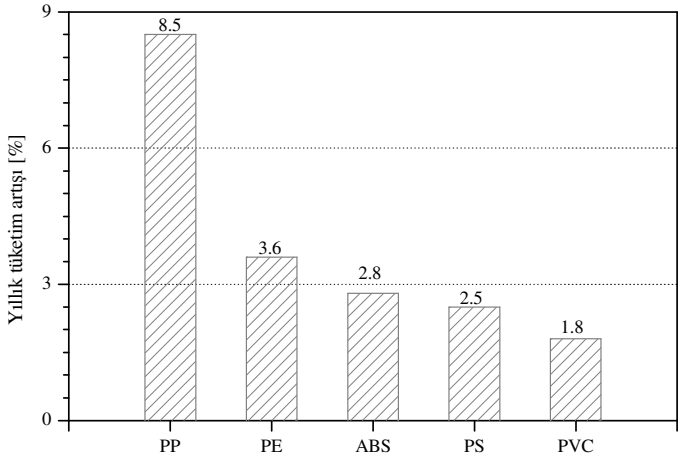
1999 yılında termoplastiklerdeki dünya talebi 120 milyon ton iken 2004 yılında 157 milyon tona ulaşmıştır. Dünya termoplastik malzeme talebinin başlıca polimerlere göre dağılımı Şekil 1.5'te verilmektedir (DPT, 2007 Ziyaret Tarihi: 13/07/2007).




Şekil 1.5: 2004 yılı dünya termoplastik talebi (Toplam talep = 157 milyon ton) (DPT, 2007 Ziyaret Tarihi: 13/07/2007)

Sekizinci beş yıllık kalkınma planına göre ülkemizin plastik tüketimi dünya tüketiminin % 1.756'sını Batı Avrupa tüketiminin ise %7.013'ünü oluşturmaktadır (DPT, 2001).

1960' yıllarda ticari anlamda üretilmeye başlayan PP, başta düşük yoğunluk (yaklaşık yoğunluğu 0.9 g/cm$^3$), iyi işlenebilirlik kabiliyeti, düşük maliyeti gibi avantajlar göstermesi nedeniyle plastik malzemeler içerisinde yıllık tüketim artışında en büyük oranı elde etmiştir Şekil 1.6 (Brenner, 2000).




Şekil 1.6: Önemli bazı termoplastiklerin 1987-1997 yılları arasındaki yıllık tüketim artışı (Brenner, 2000)

Polipropilen, homopolimer (PP-H veya Tip1), blok kopolimer (PP-B veya Tip2) ve random kopolimer (PPRC, PP-R veya Tip 3) olarak piyasaya sürülmektedir. Bunlara ilave olarak piyasada polimer harmanları ve katkılı polipropilenler de bulunabilmektedir (Şahin, 2002).

### 1.2.3. Plastik boruların tarihsel gelişimi ve polipropilen blok kopolimer boruların endüstrideki yeri

1930'lu yılların ortalarında, yumuşatıcı katkısız sert polivinilklorür (PVC-U) plastik malzemesi ile başlayan plastik boru üretimi, ilk olarak kimya endüstrisi ve içme suyu şebekelerinde kullanım alanı bulmuştur (Ant ve Claus 1997). Metal borulara karşı olarak korozyona uğramamaları, paslanma ve kireçlenme yapmamaları, kir ve tortu barındırmamaları (Ant ve Claus 1997, Akar 1994) üretim teknolojilerinin hızla geliştirilmesini sağlamış ve kolay döşenebilirlik, hafiflik gibi özellikleri de tüketiminin hız kazanmasına neden olmuştur (Osman ve diğ. 2004).

1953 yılında Ziegler tarafından keşfedilen yöntem ile elde edilen PE'in içme suyu tesisatlarında, basınçlı ve basınçsız iletimler ile kablo koruyucu borularda kullanımları ile ikinci plastik malzeme boru üretimi için sektöre girmeyi başarmıştır. Bunun yanında farklı yöntemlerle elde edilen çapraz bağlanma metotları ve derecelerinde üretilen sıcaklığa karşı dayanımı arttırılmış çapraz bağlı polietilen (PE-X) günümüzde başta yerden ısıtma sistemleri olmak üzere büyük bir kullanım alanı bulmuştur (Yayla 2002, Ant ve Claus 1997, Şahin 1996).

Almanya'da 70'li yılların başlarında PVC-U borularının gereksinim duyulan sıcaklık isteklerine cevap verememesi üzerine, PP termoplastik malzemesinden üretilen borular, boruların istenilen yüksek sıcaklık bölgelerinde çalışabilmesine imkan sağlamıştır. Hafiflikleri, taşımadaki kolaylıkları, izolasyona gerek duyulmaması, döşenmelerindeki kolaylıklar, montajın firesiz ve kolay yapılabilmesi, korozyona dayanıklılığı, içme suyunun tadı bozulmadan taşınabilmesi ve uzun ömürlü olmaları gibi özellikleri, termoplastik malzemesinden üretilen boruların bu derece başarılarında en önemli etken olmuştur (Yayla 2002, Akar 1994, Ant ve Claus 1997).

Günümüzde dünya çapındaki kullanım miktarları dikkate alındığında termoplastikler içinde polietilen (PE), izotaktik polipropilen (iPP) birinci ve ikinci en yüksek kullanım hacmine sahiptir. Metaloken kimyasının, yeni uygulamaların, kullanıcı esaslarının gelişmesi önümüzdeki yıllarda da poliolefinlerin büyümesini tahrik edecektir. $0^{o}$C civarı ve altındaki sıcaklıklarda iPP'in mekanik özellikleri hızlı bir şekilde düşmekte ve sürünme hasar modu gevrek hasar moduna dönüşmektedir. Buna karşılık PE'nin, iPP' nin daha altında gevrek sünek geçiş sıcaklığına sahip olması düşük sıcaklıklarda sünek davranışa sebep olmaktadır. Bu yüzden PE'in düşük sıcaklıklardaki sünekliği, iPP'in yüksek olan katılığının birleştirilmesi sonucu kopolimerlerin üretilmesi ile poliolefin malzemelerin uygulama alanları büyümeye devam etmektedir (Kimberly ve diğ., 2000).

### 1.2.4. Mineral dolgu maddelerinin poliolefin grubu plastik malzemelerde kullanımı

Plastik hammaddelerin farklı yöntemlerle ürünlere dönüştürülmesi esnasında son ürünün gerek maliyetini azaltmak gerekse de mekanik özellikler, görünüm vb. özelliklerini iyileştirmek için şekillendirme esnasında ana plastiğe bir takım katkı ve dolgu maddeleri ilave edilmektedir. Bu bağlamda partikül dolgulu plastik malzemeler yıllardan beri uygulamalarda birçok alanda büyük oranlarda kullanılmaktadır (Mareri ve diğ. 1998, Mısra 2004, Şahin ve Yayla, 2005, Karger 1999).

İstenilen amaca uygun mineral dolgu maddeleri kendi aralarında inorganik ve organik olmak üzere iki grupta toplanır. Esas itibari ile plastik malzemelere ilave edilen rijit partiküller bu sınıflandırmanın birinci kısmı yani inorganik dolgular içerisinde yer almakla birlikte daha az sıklıkla organik dolgular da kullanılmaktadır. İnorganik dolgu maddeleri içerisinde talk, mika, wollastonit, kaolin, kalsit ($CaCO_3$) termoplastik malzemeler ile beraber kullanılanlar arasında sayılabilir. Bunlar içerisinde talk (magnezyum silikat) ve kalsiyum karbonat (kalsit veya $CaCO_3$) en çok kullanılanlardır (Marisa ve diğ. 2005, Silva ve diğ. 2002).

Polimer yapısı ve morfolojisini modifiye etmenin en yaygın yollarından biri de çekirdeklendiricilerin hammaddeye ilave edilmesidir (Rabello ve White 1997, Chacko 1982). Başlarda polimer yığınını arttırmak sureti ile hammadde maliyetini düşürmek hedeflenmiştir. Daha sonra yapılan çalışmalarda mekanik özelliklerde bir dizi iyileştirme kabiliyetlerinin fark edilmesi üzerine plastik malzemelerde dolgu maddelerinin kullanımına olan ilgi daha da arttırmıştır (Osman ve diğ.2004).

Dolgular katı parçacıklar olup kompozisyon ve yapı olarak plastik matrisinden farklıdır . Polimere yığını arttırmak için eklenen durgun veya büyütücü dolgular var olmakla beraber değişik özellikleri iyileştirmek amacı ile de aktif dolgular ilave edilmektedir. Takviye aracıların ve dolguların geniş bir alanda kullanımı bu malzemelerin önemini göstermektedir. Günümüzde plastiklerin özelliklerinin seçici modifikasyonu için bu tür ilaveler yapılmaktadır (Marisa ve diğ. 2005, Gachter ve Müller 1990).

### 1.2.4.1. Plastiklerde kalsiyum karbonat kullanımı

Kalsiyum karbonat dünyada olduğu gibi ülkemizde de en çok rezervi bulunan beyaz mineral dolgudur (Osman ve diğ. 2004). Plastik, kauçuk, kağıt, kaplama, yapıştırıcı, tekstil, boya, çocuk bezi, ambalaj, halı gibi endüstrilerde yaygın kullanım alanına sahip bir mineraldir. En çok kullanılan $CaCO_3$ partikül boyutu ortalama 20μm' nin altındadır. Plastik uygulamalarında ayrı bir yeri olan $CaCO_3$, en çok polivinilklorür (PVC) ve termoset polyester alanında kullanılmaktadır (Niraj, 1997). Ayrıca bu mineralin kuvvetlendirici karakteristiği, geniş partikül aralığında kullanılabilirliği, ağırlıkça % 40-50 oranlara kadar yükleme yapılabilirliği ve daha bir çok özelliklerinden dolayı çok geniş ölçüde kullanılmaktadır. Dolguların plastiklerde kullanımı plastiğin darbe dayanımını artırma, iyi kopma uzaması, çekme dayanımı, çatlak ilerleme direnci, daha yüksek elastisite modülü, iyi yaşlanma kararlılığı, plastik reolojisi üzerine yararlı etkiler yapmaktadır (Gachter ve Müller, 1990).

#### 1.2.4.2. Plastiklerde talk kullanımı

Talk en yumuşak dolgudur (Mohs sertlik değeri, 1) ve kaygan özelliğe sahiptir. Seramik, boya, plastik, kağıt, kozmetik gibi sektörlerde pazardaki yerini almıştır. Talkın lifli, lamelar, iğne şeklinde, modüler şekillerde olmasına rağmen ticari olarak lamelar yapısına sahip olanlar genel olarak polimerlerde kuvvetlendirici olarak kullanılır (Gachter ve Müller 1990, Karrad ve diğ. 1998). Su istemeyen yüzeyi polipropilen içerisinde mükemmel dağılım ve nemin dışarı çıkarılmasına imkan verir. Hammadde içerisine ağırlıkça %10 - 50 arasında değişen oranlarda yükleme yapılabilmesine uygundur (Niraj, 1997).

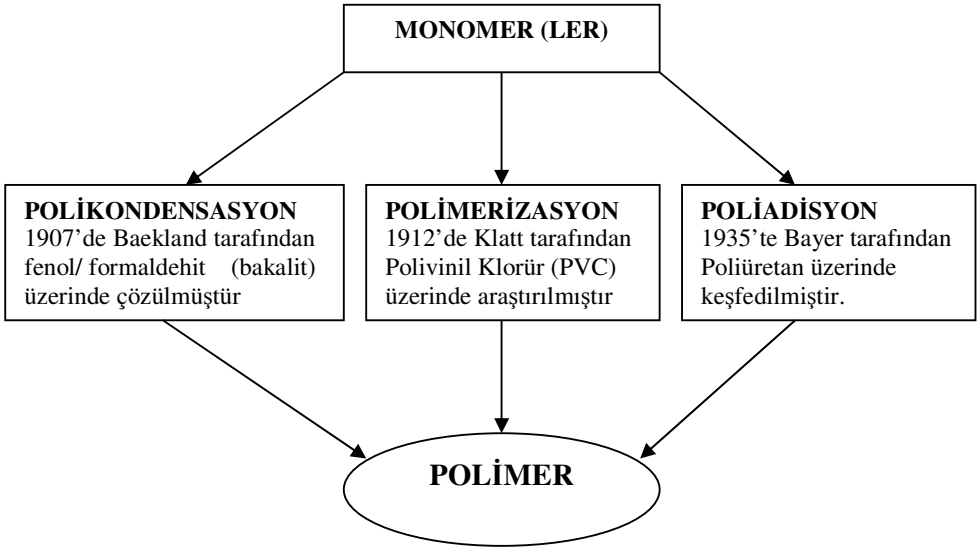
# 2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

## 2.1. Temel Bilgiler

Uygun temel maddeler (monomerler) kullanılarak kimyasal yollarla suni olarak üretilen ve farklı özelliklerde organik yapıya sahip (makromolekül) malzemeler plastik olarak adlandırılmaktadır. Doğada bulunmazlar, yay veya zincir şeklinde bir yapıya sahip olabilirler. Birbirleri ile kuralsız olarak dallanmış (termoplastikler) veya birbirleri ile bir yerlerinden düğümlenmiş (elastomerler) yapıya sahip olabilirler (Şahin, 1996 ).

## 2.2. Plastik Malzemelerin Üretimi

Plastik malzemelerin üretiminde üç tane önemli kimyasal reaksiyon Şekil 2.1'de gösterilmiştir (Weissbach ve Bleyer, 1992).




Şekil 2. 1: Plastik malzeme üretiminde en önemli üç kimyasal reaksiyon (Weissbach ve Bleyer, 1992)

### 2.2.1. Polikondensasyon

Reaksiyon kabiliyetine sahip noktaları olan iki molekül çeşidi makromoleküller halinde kenetlenirler. Bu sırada düşük moleküllü bir yan ürün (kondensat) ayrışmaktadır. Eşit ağırlık reaksiyonunun devam edebilmesi için bu yan ürünün uzaklaştırılması gerekmektedir (Bargel ve Schulze 1980, Keskin 1989, Weissbach ve Bleyer 1992, Beitz ve Küttner 1981).

### 2.2.2. Polimerizasyon

Çift bağa sahip moleküller zayıf bağların açılması ile makromoleküller halinde birleşirler. Reaksiyon egzotermiktir (ısı veren) ve yan ürün meydana gelmemektedir. Çift bağlardan biri diğerine göre daha az enerjiye sahip olduğundan daha zayıftır (π-bağı). Belirli reaksiyon şartları altında (basınç, sıcaklık, katalizörler) zayıf olan bağ açılır ve serbest bağ kollarına sahip parçacıklar oluşur. Bu aktifleştirilmiş moleküller lineer (doğrusal) veya dallanmış şekilde makromoleküller halinde birleşirler (Bargel ve Schulze 1980, Keskin 1989, Weissbach ve Bleyer 1992, Beitz ve Küttner 1981).

### 2.2.3. Poliadisyon

Reaksiyon kabiliyeti olan gruplara sahip iki monomerin molekülleri hidrojen (H) atomunun yer değiştirmesi ile makromoleküller halinde birleşirler. Yan ürün oluşmamaktadır (Bargel ve Schulze 1980, Weissbach ve Bleyer 1992, Beitz ve Küttner 1981).

## 2.3. Plastik Malzemelerin Özellikleri

Plastik malzemelerin özellikleri çoğunlukla, kimyasal yapılanmalarıyla açıklanabilirken, bazıları da makromolekülün konfigürasyonu ile tanımlanabilmektedir. Yapının bundan dolayı da her bir monomerin kimyasal yapılanmasının, plastik malzemelerin fiziksel davranışlarına önemli etkisi bulunmaktadır. Böylelikle hacimsel büyük ya da polar yan gruplar, dönme potansiyelli dolayısıyla inter ve intra moleküler bağları yükselterek makromolekülün

sertleşmesine neden olmaktadır. Molekülün bu şekilde sertleşmesi, plastik malzemenin makroskobik rijitliğinin artmasına ve camsı geçiş sıcaklığının ($T_g$) ve ya ısıya karşı direncinin yükselmesine yol açmaktadır. Benzer bir şekilde yüksek bağ enerjileri de plastik malzemelerin sürekli kullanım sıcaklıklarını yükseltmektedir (Yayla ve Şahin 2003, Demirer 2000, Öksüz 2000, Loos 1996, Winkel 1982, Friedrich 1978).

Polimerin malzeme olarak davranışlarının açıklanabilmesi için yapısal özelliklerinin anlaşılması gerekmektedir. Polimer malzemelerin yapısıyla ilgili temel özellikler kimyasal bileşime, polimer zincirindeki atomların düzenleniş biçimine, molekül büyüklüğü ve şekline bağlıdır (Savaşçı ve diğ. 2002). Monomerlerin yapılanmalarının yanında molekül ağırlığı ($M_w$) ve dağılımı da (MWD) önemlidir (Şahin, 2002).

Kısmi kristalin polimerlerin özellikleri kristalin yapısı ile belirlenir. Bu özellikler amorf ve kristalin fazlarının miktarı, kristal modifikasyonu, kristallerin boyut ve kusursuzluğu, küreselliklerin boyutları ve performansa etki eden sıkı moleküllerin sayısı ile alakalıdır. Yapısal oluşum, aralarında amorf yapılar ihtiva eden lamelli yapıdaki kristalin bloklar ile tanımlanırken kısmi kristalin termoplastikler ikili faz-modeli ile tanımlanmaktadır. Kristalizasyon şartlarına bağlı olarak farklı küresel (sferulit) geometri ve morfolojilerde, küremsi bir yapı oluşur. Kristalin yapı gibi küresel yapı da malzemelerin özelliklerini belirgin bir şekilde etkileyebilmektedir (Ant ve Claus 1997, Marşoğlu 1992, Akkurt 1991, Fischer 1988). Zincirlerin uzunluğu nedeniyle polimerler diğer küçük molekül ağırlıklı ve kristal yapıdaki klasik organik maddelerin tam düzenli yapısına ulaşamamaktadırlar (Savaşçı ve diğ. 2002, Pişkin 1987).

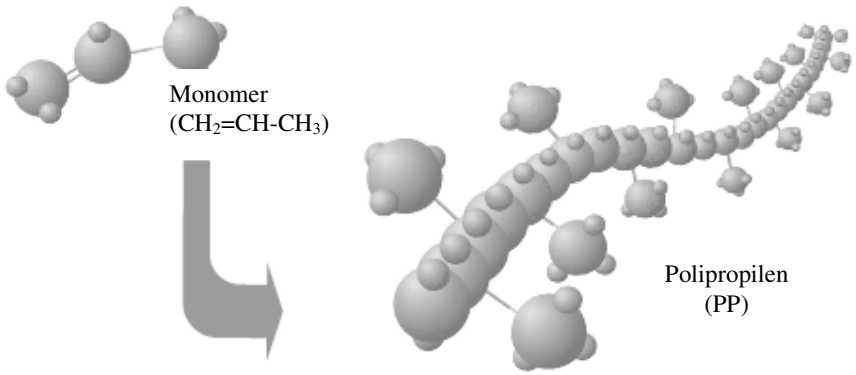
Polimer malzemenin tarif edilmesinde üç temel özellik aşağıdaki gibi sıralanabilmektedir;

1) moleküler ağırlık veya dağılımı ve polimerizasyon derecesi,

2) zincir kusurları içeren kimyasal bileşim ve kopolimerizasyon etkisi, içeriği ve komonomer tipi,
3) homopolimer sırasının düzenin stereo yapısı (Karger, 1995a).

## 2.4. Polipropilen

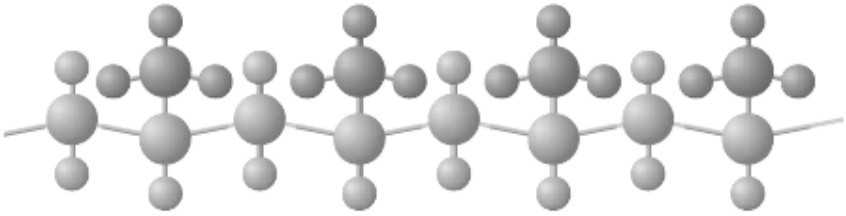
Şekil 2.2' de görüleceği üzere polipropilen (PP) binlerce propilen monomer birimlerinin değişik katalizörlerin yardımı ile bağlanmasıyla oluşturulan saf doymuş hidrokarbon zinciridir (Humbeeck, Ziyaret Tarihi: 15/07/2007, Miller 1997). Tüketimde en büyük büyüme oranına sahip ticari plastiklerden biri olan PP (Chan ve diğ. 2002), sadece fiziksel ve mekanik özelliklerinin dengesi sebebi ile değil ayrıca çevre dostu oluşu (tekrar kullanıma sokulabilmesi) ve düşük maliyeti ile en çok kullanılan termoplastikler grubuna girmiştir ve günümüzde geleneksel malzemelerin yerini almıştır (Dasari ve diğ. 2003).



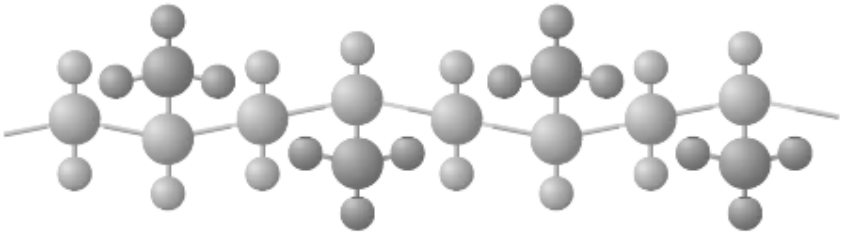

Şekil 2.2: Polipropilenin oluşumu (Humbeeck, Ziyaret Tarihi: 15/07/2007)

Yüksek erime sıcaklığına (yaklaşık 165 $^{o}$C) sahip kısmi kristalin bir polimer oluşu PP'in kullanışlı bir plastik olmasına neden olmaktadır. Kristalleşme oranı polimerin fiziksel özelliklerini önemli oranda etkilemektedir. Bu oran arttıkça malzemenin yoğunluğu artmaktadır. Bu yüzden çoğu zaman kristalleşme oranını belirlemek için bu yoğunluk farkından yararlanılmaktadır (Friedrich, 1978).

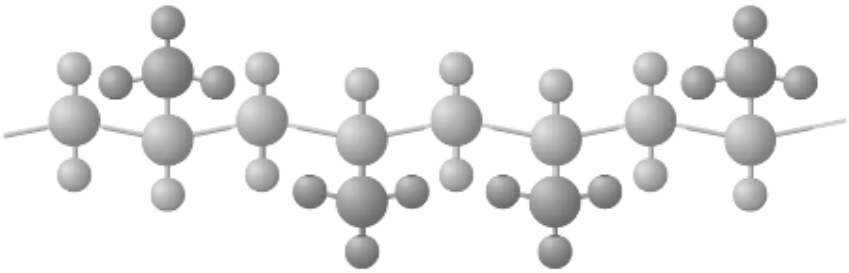
Polimerlerin katılaşması sonrasında iki durum mümkün olabilmektedir. Bunlar amorf veya kristalin olma durumlarıdır. Polimerlerin kristalleşmesi makromoleküllerin uzaysal, kimyasal, geometrik düzenliliğine bağlıdır. Şekil 2.3' te görüleceği gibi propan [$C_3H_6$] monomeri var olan metil grubu sebebiyle öyle asimetrik olarak yapılanmıştır ki, polimerizasyondan sonra doymamış monomerlerin bağlanması sırasında, metil grupları zincir gövdesi boyunca farklı düzende yerleşirler (Şahin, 2002).



**a** - İzotaktik Polipropilen (iPP)



**b** – Sindiyotaktik Polipropilen (sPP)



**c** - Ataktik Polipropilen (aPP)

Şekil 2.3: Polipropilenin stereo izomerleri (Humbeeck, Ziyaret Tarihi: 15/07/2007)

Üniform olarak monomerlerin baştan kuyruğa bağlanması ve metil gruplarının polipropilen zincir gövdesi boyunca zincir gövdesinin aynı tarafına düzenli bir şekilde yerleşmesi ile kolayca kristalleşebilen, kimyasal çözücülere dirençli, iyi sertliği olan ve erime sıcaklığı 330$^{o}$F (~166 $^{o}$C) olan izotaktik polipropilen (iPP) elde edilmektedir. Monomerlerin başbaşa veya bazen baş kuyruğa belli bir dizilişe göre

olmayan düzensiz yerleşmeleri neticesinde çözünebilen, genelde yapışkan, yarı katı (amorf veya kristalin olmayan) ataktik polipropilen (aPP) üretilmektedir. Bir diğeri ise metil gruplarının sırası ile zincir gövdesinin her iki tarafına da düzenli bir şekilde yerleşmeleri ile kristalize olan sindiyotaktik polipropilen (sPP) elde edilir. Polipropilenin bu üç stereo izomeri de kimyasal olarak aynıdır fakat özellikler açısından belirgin farklılıklar göstermektedir (Karger 1995a, Strong 2000, Menges 1998, Fisher 1988, Friedrich 1978, Miller 1997, Cornelia 2000).

Polipropilen değişik polimerizasyon prosesleri ile farklı proseslenebilirliklere ve son kullanım özelliklerine sahip katalizörler ile üretilir. Özelliklerdeki bu farlılıklar moleküler ağırlık dağılımı ve zincirin steroyapısı gibi moleküler yapısındaki farklılıklardan meydana gelmektedir. Ayrıca bu olayda proses koşulları da etkili olmaktadır (Ritva ve diğ. 1993).

Metil gruplarının gelişi güzel bir şekilde zincir gövdesinde tertiplenmiş olmalarından ötürü amorf yapıdaki aPP kristalin bir yapının olmasına izin vermez (Akkurt 1991, Friedrich 1978, Cornelia 2000). Bu nedenle uygun olmayan mekanik özellikleri nedeni ile teknik açıdan son derece değersiz olan aPP, kopolimerizasyon metodunun keşfedilmesi ile kopolimer uygulamalarında kullanılmaktadır (Savaşçı ve diğ. 2002, Şahin 2002, Clayfield, 1995).

1960'lı yılların başlarından beri kısmi kristalin bir yapıya sahip olması sebebiyle araştırmacıların ilgisini çeken sPP, o zamanlarda var olan Ziegler-Natta katalizörleri ile az miktarlarda polimerize edilebilmekteydi. Ancak 1980'li yılların ortalarından itibaren metaloken (metalocen) katalizörleri olarak bilinen yeni katalizörlerin geliştirilmesinin ardından büyük miktarlarda ve yüksek sindiyotaktik değerde sPP üretilebilmektedir. O dönemlerde plastik sektöründe büyük bir gelişme kat edilmiştir. A.B.D.'de başta PP ve YYPE olmak üzere plastik üretiminde önemli bir artış olmuştur (Pişkin, 1987). Ayrıca yeni katalizörler sayesinde elde edilen büyük düzenlilikler yanında yüksek katalizör aktivasyonu da (bir gram katalizör ile bir ton plastik malzeme polimerize edilebilir) sağlanabilmektedir (Moore 1996, Şahin 2002).

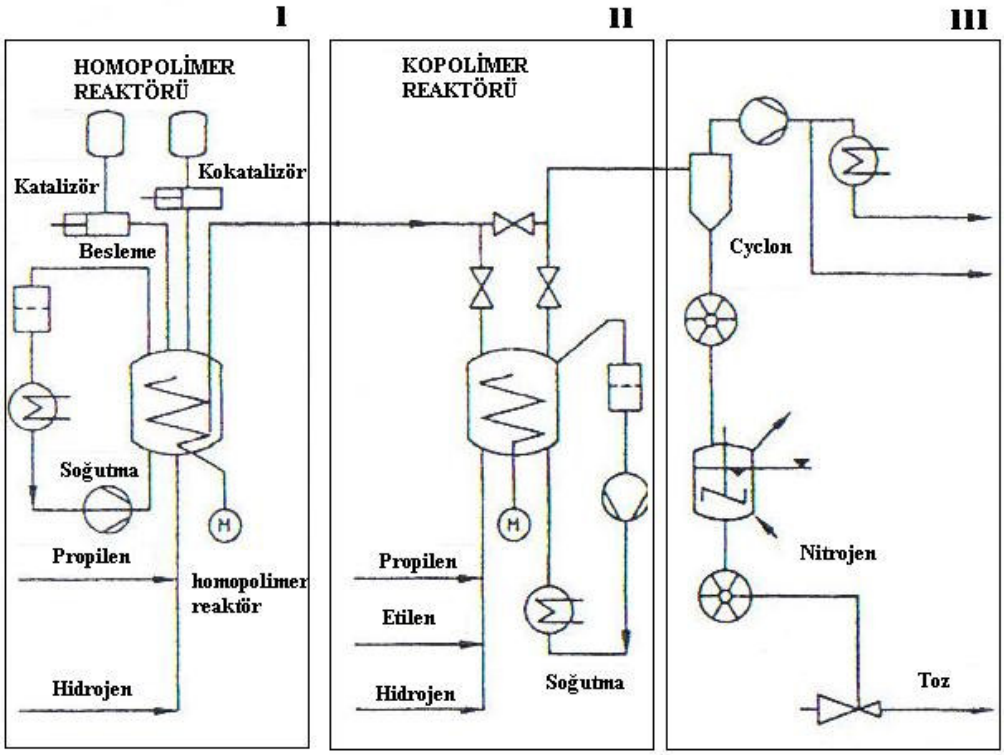
Ziegler-Natta katalizörleri bir tipten fazla aktif bölgelere sahip olduğundan bu katalizörler ile üretilen PP' ler geniş moleküler ağırlık dağılımı ve üniform olmayan stereo düzene sahip olmaktadırlar. Buna karşılık metalokenler tek tip bölgeli katalizörler olarak sınırlı moleküler ağırlık dağılımına ve üniform bir stereo düzene sahip polimerlerin üretilebilmesine olanak sağlamaktadırlar (Karger, 1999).

Ticari olarak en büyük ilgi yüksek izotaktik polimerler veren propilen polimerizasyon metotlarına verilmektedir. Buna bağlı olarak izotaktik polipropilen (iPP) teknik uygulamalarda çok fazla kullanılan önemli ticari polimerlerden biri olmuştur (Tjong ve Li 1997, Francis 2004). Ortam şartlarında, düşük sıcaklıklarda ve çentiklerin varlığında kolaylıkla hasar görebilen yapısından dolayı çoğunlukla darbe tokluğunun arttırılması gayretiyle ilgi çeken yarı kristalin polimerler arasında yer alan iPP düzenli yapısı nedeniyle kristalizasyona meyilli bir kısmi kristalin termoplastiktir (Thio ve diğ. 2004). Bu nedenle kurallara göre soğutma sırasında eriyikte, kristalin ve kristalin olmayan bölgelerden oluşan farklı büyüklüklerde kısmi kristal yapılar (sferülitler) meydana gelmektedir. Bu yapıların cinsi ve büyüklüğü polipropilenin optik ve mekanik özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Küre kristalinlerin oluşum ve imkanları, örneğin büyüklük ve miktarları hakkında bilgi sahibi olmak işletmeciler açısından son derece önemlidir (Hironari ve diğ. 1986, Şahin 2002).

### 2.4.1. Polipropilen blok kopolimer

Kimyasal yapıya bağlı olarak polimerler homopolimer ve kopolimer olmak üzere iki grupta sınıflandırılırlar. Homopolimerlerde zincir boyunca tekrar eden birim aynıdır. Homopolimer polipropilenin (PP-H) kopolimere nazaran yüksek camsı geçiş sıcaklığına ($T_g$) sahiptir ve düşük sıcaklıklarda tatmin edici olmayan özellikler (zayıf darbe dayanımı gibi) sergiler. Bunun üstesinden gelebilmek için yapılabileceklerden bir tanesi de kopolimerlerin geliştirilmesidir ( Sun ve diğ. 1991, Dasari ve diğ. 2003, Maspoch ve diğ. 2004). Birinci kademesinde propilenin polimerize edildiği daha sonra ikinci kademede etilen ile kopolimerize edilerek PP-PE blok kopolimerinin elde edildiği iki adımlı kopolimerizasyon tekniğinde polimer zinciri boyunca tekrarlanan birim türü birden fazladır (Chuanzhi ve diğ. 2006). Şekil 2.4'te PP'in

üretim proseslerinden bir tanesi olan Novolen gaz fazı prosesi üretim şeması gösterilmektedir (Karger ,1999).




Şekil 2.4: PP'in Novolen gaz fazı prosesi (I- Propilenin polimerizasyonu, II- PE ile kopolimerizasyonun gerçekleşmesi, III- toz halde iPP elde edilmesi ve propilen gazının tekrar döngüye sokulması) (Karger ,1999)

Birinci kademede katalizör ve aktivatör karıştırıcı tank reaktörüne propilen gazı ile beslenir. Moleküler ağırlığı kontrol etmek hidrojen (H) için kullanılabilir. İkinci kademede % 40 kauçuk içeriğine kadar etilen / propilen, propilen partikülleri içerisinde kopolimerize edilir. Katalizör sistemi ve polimerizasyon reaksiyon şartlarına bağlı olarak dizilim şeklini değiştirilerek random veya blok kopolimer yapmak mümkündür. Üçüncü bölgede artık propilen gazı tekrar döngüye girer ve iPP tozu iyileştirilir (Karger, 1999).

Kopolimerler iki veya daha fazla değişik tür monomerden elde edilmiştir. Monomerlerin reaktivitesi, katalizör doğası, polimerizasyon prosedürü ve reaksiyon parametrelerine bağlı olarak kopolimerler random (rasgele), alternatif (ardarda), blok

ve graft (aşı) olmak üzere kendi içerisinde gruplara ayrılır (Savaşçı ve diğ. 2002, Cornelia 2000).

Kristalleşme kabiliyeti yüksek olan iPP' in dezavantajlı özelliklerini iyileştirmek amacı ile gerçekleştirilen kopolimerizasyon işleminde etilen monomerleri iPP molekül zincirinde bozucu eleman olarak bulunurlar (Şahin 2002, Kimberly ve diğ. 2000).

Genel olarak mekanik özeliklerinin iyi olmasına rağmen PP' lerin düşük sıcaklıklarda darbe özelliği zayıftır (Kimberly ve diğ. 2000). Değişik polimerler veya elastomerler ile harmanlamalar yapılarak toklaşma verimi arttırılabilmektedir. Polipropilenin bu şekilde harmanlanmasında uyumluluk önemli bir faktördür. PP, PE ile sertleştirilebilir ve PP kopolimerlerinin özellikleri fiziksel olarak karıştırılmış PP-PE karışımından çok daha iyidir. Bunun sebebi kopolimerde zincir zincire bağlantı elde edilmesidir (Wang, 1996).

Polipropilen kopolimerleri izotaktik polipropilene göre;
1) Yüksek derecede kristaliniteyi muhafaza edebilme kabiliyeti,
2) Düşük sıcaklıklarda daha iyi darbe dayanımı,
3) Yüksek esneklik kabiliyeti ile birlikte ısı etkilerine karşı şeklini daha iyi koruyabilme kabiliyeti göstermektedir (Hsien-Tang ve Wei-Ming 1998).

### 2.4.2. İzotaktik polipropilende kristal yapılar

iPP'de Tip I, Tip II, Tip III, Tip IV olmak üzere dört farklı küre kristalin tipleri oluşmaktadır. Bunlardan Tip I ve Tip II monoklin formda bir α- kristalin kafesine kristalleşirken Tip III ve Tip IV olanları ise β- formundaki bir sisteme kristalleşmektedirler (Şahin, 2002). Monoklinik α form esas olarak endüstriyel uygulamalarda PP'in kristalizasyonunun derecelendirilmesinde kullanılmaktadır. β form daha yüksek darbe direnci, daha yüksek çekme uzama performansı gibi yüksek performanslar sergilemektedir. Ayrıca oluşumu kristalizasyon şartlarından etkilenmektedir (Karger 1999, Tjong ve Li 1997).

### 2.4.3. Polipropilenin özellikleri

Yüksek erime sıcaklığı (yaklaşık 165$^{o}$C), düşük yoğunluk (0,9 g/cm$^{3}$), yüksek kimyasal durgunluk, elastomerler ile sertleştirilebilme, yüksek kimyasal direnç, sertlik, çok iyi yüzey parlaklığı, iyi yönlendirilebilme özelliği, mükemmel fiyat/verim oranı, çok iyi mekanik özelliklere sahip olması dolayısıyla PP yiyecek paketleme, elektrik, otomotiv, boru endüstrisi gibi geniş bir kullanım aralığında yer bulmuştur (Tjong ve Li 1997, Brenner 2000, Neissl ve Ledwinka 1993).

PP'in sterokimyası kristalinite, lamelar yapı, küresel mikroyapı, erime davranışı gibi çeşitli morfolojik faktörler vasıtası ile malzeme özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. α ve β modifikasyonlarının tercih edilen mekanik özelliklerinin yanında, metaloken katalizörlerinin geliştirilmesi sayesinde polipropilenin değişik özellikleri için yeni taktisite mikroyapılarının üretilmesinin uygun hale getirilmesine olanak sağlamaktadır. Bu yolla yüksek moleküllü sPP ve aPP teknik açıdan büyük ilgi görmeye başlamıştır Tablo 2.1 (Roger 2000, Clayfield 1993, Şahin 2002).

Tablo 2. 1: aPP, sPP, iPP önemli bazı tanım değerlerinin karşılaştırılması (Clayfield 1993)

| **Modifikasyon** | **α -iPP** | **β -iPP** | **sPP** | **iPP** |
|---|---|---|---|---|
| Kristalin yoğunluğu | Yüksek | Düşük | Düşük | Yüksek |
| Kristalin erime sıcaklığı °C | 163 | 151 | 168 | 163 |
| **Özellikler** | | **aPP** | **sPP** | **iPP** |
| Erime indeksi [g/10 dak] | | 0.1 | 3.0 | 0.3 (-500) |
| Yoğunluk [g/cm$^{3}$] | | 0.855 | 0.9 | 0.9 |
| Elastisite modülü [MPa] | | 8 | 61 | 1650 |
| Darbe Mukavemeti (-23 °C) [kJ/m$^{2}$] | | - | 80 | 16 |
| Kristalleşme derecesi [%] | | - | 30-40 | 40-60 |

### 2.4.4. Polipropilenin Reolojisi

Diğer poliolefinler ile karşılaştırıldığında polipropilenin moleküler yapısı,

a) Daha yüksek camsı geçiş sıcaklığına ($T_g$ =0 $^{o}$C),

b) Mekanokimyasal bozunmaya karşı düşük dirence,

c) Moleküler yapı ve taktisiteye bağlı olan farklı reolojik davranışa sebep olur.

PP'in proseslenebilirliğini, yaşlanmasını, rijitliği veya darbe dayanımını arttırmak maksadıyla çok çeşitli modifikasyonlar vardır. Bu modifikasyonlar polimerin akış davranışını etkiler (Karger, 1999).

## 2.5. Polipropilen ve Mineral Dolgular

Dolgular polimerlerin hacmini arttırmak ve özelliklerini iyileştirmek için hammadde içerisine ilave edilen, plastik matrislerinden yapı ve oluşum olarak farklı olan katı katkılardır (Marisa ve diğ. 2005). İnorganik mineraller daha pahalı reçineler ile karıştırıldıklarında tatmin edici maliyet avantajları sunmaktadır. Bu şekildeki dolguların ilave edilmesi ısıl kararlılığı arttırmakta, artan kalıplanabilirlik, daha büyük sertlik ve rijitlik gibi faydalar sunmaktadır (Chacko, 1982). Dayanım, ısıl ve elektriksel ve iletkenlik, yanmazlık gibi özellikler ise ihtiyaçlara göre uyarlanabilmektedir (Guerrica ve diğ. 1998, Zuiderduin ve diğ. 2003).

Polimer içerisine eklenen ikincil komponent (dolgu veya takviye edici) kristalin yapısını değiştirmekte ve dolayısıyla çeşitli özelliklerinde değişikliklere yol açmaktadır. Partikül dolguların en önemli etkisi çekirdeklendirici aracı olarak hareket etmeleri ve ilave edildiği polimere çekirdeklenebilme kabiliyeti kazandırmasıdır. Tam olarak çekirdeklendirici aracıların tarifi ve sınıflandırılması açık bir şekilde yapılmasa da Varga talkı aktif çekirdeklendirici olarak sınıflandırmış, $CaCO_3$, karbon siyahı, dolomiti ise inaktif çekirdeklendirici olarak sınıflandırmıştır. Fujiyama ve Wakino ise çalışmalarında $CaCO_3$'ı çekirdeklendirici olarak kullanmışlardır. Rybnikar ve arkadaşları ise yüzey kimyasındaki değişiklikler ve yüzeylerin işlenmesi ile kalsit kristallerinin çekirdeklenme etkisinde değişiklikler yaptığını göstermişlerdir (Karger, 1995b).

Son yıllarda dolgulu plastikler ve kompozit malzemeler özellikle teknik uygulamalarda artan önemli bir rol oynamaktadırlar. PP malzemelere dolguların ilave edilmesi sertliğini, elastisite modülünü, eriyik viskozitesini arttırır. Buna karşılık uzama, darbe dayanımı, eriyik indeksinde genellikle düşüş elde edilmiştir . Belirli oranlara kadar dolgu yüklemesinin yararları olduğu gibi limit değerlerin

üzerine çıkılması durumunda topaklaşmalardan dolayı özelliklerin kötüleşmesine neden olmaktadır (Marisa ve diğ. 2005).

Kompozitlerin mekanik ve diğer özellikleri üzerine dolgunun etkisi kuvvetli bir biçimde dolgu şekli, partikül boyutu, topaklaşma derecesi, yüzey karakteristikleri ve dolgu maddesinin dağılım derecesine bağlıdır (Chan ve diğ. 2002). Kısmi kristalin polimerlerde önemli bir bakış açısı da kristalin morfolojisi üzerinedir. Çünkü malzemenin en son özellikleri öncelikle kristalinite derecesi, küreselliklerin boyutu, lamelar kalınlık ve kristalin yönlenmesi gibi mikroyapısal faktörlere dayanmaktadır. Yüksek kristalinite derecesi ile iPP' ler gevrek karakteristiklere ve ~0 $^{o}$C civarındaki düşük sıcaklıklarda yetersiz darbe dayanımına sahiptirler (Dasari ve diğ. 2003). Kısmi kristalin polimerik malzemelerde talk, kalsiyum karbonat, vollastonit, klay gibi maddeler kuvvetli olarak kristalizasyon prosesine, kristalleşme derecesine etki ederler ve kristalleşme başlangıç sıcaklığını arttırmaktadırlar. Buna bağlı olarak erken kristalleşebilme dolayısıyla enjeksiyonla kalıplama proses süresini de azalmaktadırlar (Hadal ve diğ. 2004).

Yapısının modifiye edilebilmesi ve özelliklerin uygulamalara bağlı olarak geliştirilebilme olanağı bulunan PP' in özeliklerini uyarlamanın bir yolu da uygun inorganik mineral dolguların ilavesi ile yapılabilmektedir. Bu bağlamda talk ve kalsiyum karbonat hammadde özelliklerinin iyileştirilmesi için diğer inorganik dolgulara (vollastonit, mika, kaolin gibi ) nazaran PP ile birlikte en çok kullanılan dolgular içerisinde yer almaktadır (Dıez-Gutierrez ve diğ. 1999, Hattotuwa ve diğ. 2002).

$CaCO_3$ minerali ekonomik oluşu, kullanışlılığı, geniş partikül dağılımında üretilebilirliği ve mekanik özelliklere katkısı, düşük sertlik gibi avantajları dolayısıyla plastik endüstrisinde çok yaygın olarak kullanılmaktadır (Gachter ve Müller, 1990).

Talk dolgulu PP günümüzde birçok uygulamada yaygın olarak kullanılmakta ve plastik pazarında imalat hacmi en yüksek olandır. Talkın yüzeyi PP için çekirdeklenme noktaları olarak hareket eder ve kristalizasyon özelliklerini

etkileyerek kompozitsin makroskobik özelliklerine etki edebilmektedir (Velasco ve diğ. 1996). Çeşitli araştırmalarda talkın çekme ve eğilme dayanımı gibi mekanik özellikleri arttırıcı rol üstlendiği bildirilmektedir. Leong ve arkadaşları farklı dolgular üzerine yaptıkları çalışmalarda talkın kuvvetli bir çekirdeklendirici ajan olması sebebiyle polipropilen kompozitinin kristalinitesini arttırdığını rapor etmişlerdir (Leong ve diğ. 2004b). Naiki ve arkadaşları ise kristalizasyon sıcaklığı ve erime sıcaklığının talk dolgusuz PP' lere göre daha yüksek olduğunu söylemişler ve bunu talkın çekirdeklendirebilme kabiliyeti kazandırmasına bağlamışlardır (Naiki ve diğ. 2001).

Komponent özellikleri ve malzemelerin mekanik karakteristikleri açık bir şekilde arayüz boyutuna ve etkileşim kuvvetine dayanan arayüz etkileşimlerinden etkilenirler. Spesifik yüzey alanı dolguların en önemli karakteristiklerinden biridir ve polimer ile dolgu arasındaki bağlantı miktarını belirler. Büyük yüzey alanına sahip dolgular matris (hammadde) ve dolgu arasında daha fazla yüzey bağlantısına katkıda bulunur ve böylece kompozitin mekanik özelliklerinin artmasına katkı sağlamaktadır (Leong ve diğ. 2004b). Hammadde ile dolgu arasındaki etkileşimi arttırmak amacı ile belirli karışımlara belirli yüzdelerde bağlayıcı aracılar ilave edilmesi ve dolgu partikül yüzeylerinin işlenmesi uygulanmaktadır. Herhangi bir yüzey modifikasyonu PP' in katalitik aktivite vasıtası ile polimer matrisi ile dolgu yüzeyi etkileşiminden ve segmentlerin yönlenmesinden dolayı çekirdeklenme kinetiklerinin değişmesine yol açabilir. Bu sebeple dolguların uygun bağlayıcı ile modifiye edilmesi moleküler segmentlerin hizalanmasını yükseltmektedir (Velasco ve diğ. 1996).

Tane boyutu küçük olan dolguların yapışma yüzey alanları daha fazla olduğundan tane boyutu büyük olan dolgulara nazaran daha iyi bir etkileşim göstererek istenen özellikleri daha iyi sağlamaktadırlar. Fakat tane boyutu küçüldükçe dolgunun kompozit içerisinde topaklaşma eğilimi artmakta ve homojen olmayan bir yapıya sebebiyet vermektedir. Bağlayıcı ajanlar vasıtası ile ara yüzeyler arasındaki yapışma arttırılır ve dolgu partiküllerinin karışım içerisinde homojen olarak dağılımı sağlanır, topaklaşmaların önüne geçilir ve mekanik özellikler olumlu yönde geliştirilmekte ve buna bağlı olarak ta kompozitin performansı arttırılabilmektedir (Chuah ve diğ. 2000).

Kalsiyum karbonat mineral dolgusunun içeriği ve bazı özellikleri Tablo 2.2' de verilmiştir.

Tablo 2. 2: Kalsiyum Karbonatın İçeriği ve Özellikleri (Gachter ve Müller, 1990)

| | |
|---|---|
| $CaCO_3$ | % 98-99,5 arası |
| $MgCO_3$ | %0,5' e kadar |
| $Fe_2O_3$ | %0,2' ye kadar |
| Al-silikat (Kolodial) | %1' e kadar |
| Alevlenme kaybı | %43'ten %43,8'e kadar |
| Nem içeriği | %0,3' e kadar |
| Yoğunluk | 2,7 $g/cm^3$ |
| Mohs Sertliği | 3 |
| Beyazlık derecesi | %85-95 |
| Yağ absorbsiyonu (ASTM D 281-84) | 9-21 g/100g toz |
| Spesifik yüzey | 1-15 $m^2/g$ |
| DOP sayısı (ASTM D 281-84) | 9-33 g/100g toz |

Ayrıca değişik çalışmalarda $CaCO_3$ ve talkın tatmin edici özelliklerinin ortak olarak etkilerini araştırmak maksadı ile bu iki dolgunun beraber ilave edildiği hibrit kompozitler üzerine çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Leong ve arkadaşları talk ve $CaCO_3$ dolgulu hibrit kompozitleri üzerine yaptıkları çalışmalarında PP matrisi üzerinde hibrit dolgunun kompozitlerin modülünü artıran ve dayanımını koruyan çekirdeklendirici etki yaptığını rapor etmişlerdir. Yapılan çalışmada özelliklerdeki değişimin kompozitte baskın olan dolgunun (oran olarak fazla olan) özelliklerini kazandığını göstermiştir (Leong ve diğ. 2004a).

Dolgu karakteristiklerinin kompozitlerin özellikleri üzerine etkileri aşağıdaki gibi sıralanabilmektedir.

Kimyasal bileşim: PP' in uygulama olanakları ve performansını doğrudan veya dolaylı olarak etkiler. Bileşimde ağır metallerin varlığı PP' in kararlılığını azaltır ve yetersiz saflık ürün rengini bozar.

Partikül boyutu, partikül boyutu dağılımı: Partikül boyutu azaldıkça dayanım artmakta, şekil değiştirme ve darbe dayanımı ise azalmaktadır. Partiküllerin hammadde içerisindeki dağılımı abrazyon, ürün görünümü, hasar karakteristiklerini etkilemektedir.

Spesifik yüzey alanı: Yüzey alanı arttıkça matris/dolgu etkileşimi artmakta ve akma, çekme gerilmeleri ve darbe direnci gibi mekanik özellikler belirgin olarak etkilenmektedir.

Sertlik: Mineral dolguların sertliklerinin proses ekipmanlarının aşınması üzerine etki etmektedir.

Yüzey serbest enerjisi: Matris/dolgu ve dolgu/dolgu etkileşimlerinin her ikisini de etkilemektedir. Dolgu/dolgu etkileşimi topaklaşmaları belirlerken matris/dolgu etkileşimi mekanik özellikleri etkiler. Yüzey işleme ile her ikisi de modifiye edilebilmektedir.

Isıl Özellikler: Azalan ısıl kapasite ve artan ısıl iletkenlik soğutma süresini azaltır. Diğer taraftan ısıl özelliklerdeki büyük değişiklikler dış yükler altında kompozitin performansına etki eden ısıl gerilmelerin gelişmesine neden olmaktadır (Karger, 1999).

Yukarıdaki belirtilmiş olanlara istinaden dolgu ve takviye ediciler için uygulama kriterleri:

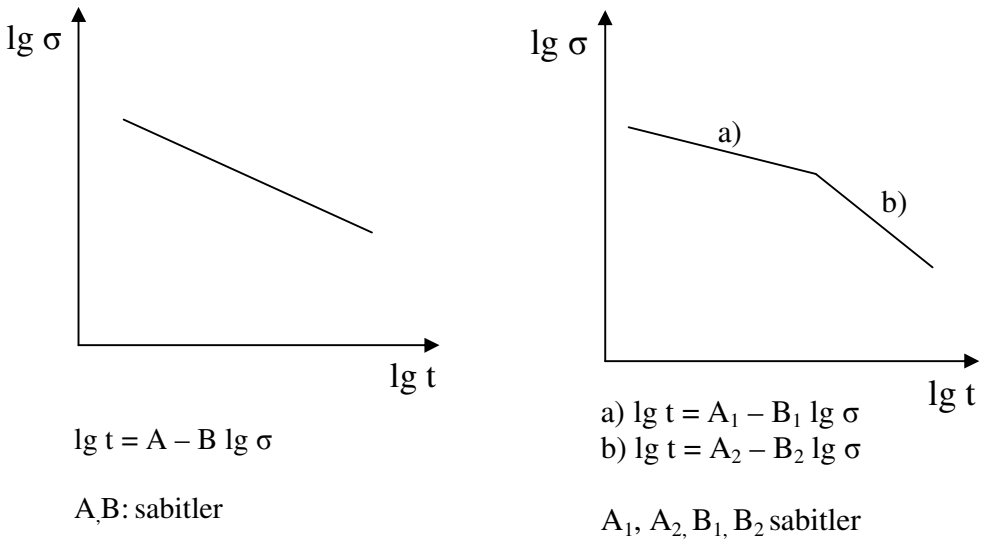
1) Optimum tane boyutu dağılımı
2) Dolgu yüzeyinde uygun katalitik aktiviteler
3) Üniform dağılım ve plastik matrisi ile bağlanabilme
4) Proses makinesinde dolgunun abrazif etkisi
5) Bileşimin özellikleri
6) Kirlilik dolayısıyla endüstriyel emniyet problemleri
7) Maliyet şeklinde sıralanabilir (Gachter ve Müller, 1990).

### 2.6. Borulara İç Basınç Uygulanması

Plastik boruları faydalı servis ömür süreleri boruların 3 veya 4 farklı sıcaklıkta farklı çevresel gerilme derecelerine maruz bırakılarak ve her bir koşulda hasar sürelerinin kaydedilmesi ile hesaplanmaktadır. Hasar boru içerisindeki basıncın devamlı olarak düşmesi şeklinde tanımlanmaktadır. Tipik çevresel gerilmenin hasar süresine göre

logaritmik olarak değişimini veren grafik elde edilmekte ve arzulanan ömür süresine ekstrapole edilmektedir. Yukarıda ifade edilen çevresel gerilmeye ilişkin arzulanan ömür süresi ilgilenilen borunun (yaklaşık emniyet katsayısı ile) tasarım basıncı olarak kullanılmaktadır (Krishnaswamy ve Lamborn, 2005).

Şekil 2. 5' te gösterilen mukayeseli formüllerin matematiksel olarak anlaşılmasında ve standarda uygun olarak, stabilite kabulleri ile uyumlu olarak elde edilen grafikler bazı boru malzemeleri için çıkarılmıştır ve geçerli malzeme dışında boyutlardan bağımsızdır. Deneylerde deneme süresi önemlidir. En yaygın olan PVC-U, YYPE, ve PP borular için bu denemeler 30 yıldan fazla sürdürülmektedir. Planlanan kullanım süresi, borunun çalışma sıcaklığı, emniyet katsayıları, borunun çalışma basıncı şeklinde sıralanan durumların belirlenmesi önemlidir (Ant ve Claus 1997).




**a)** Model 1 **b)** Model 2

Şekil 2. 5: Bazı borular için oluşturulan logaritmik gerilme zaman grafikleri (Ant ve Claus 1997)

# 3. MALZEME VE YÖNTEM

## 3.1. Kullanılan Malzemeler

Çalışmada Borealis A/S ve Total Petrochemicals A.Ş. firmalarından alınan natürel polipropilen esaslı hammaddeler kullanılmıştır. Polipropilen blok kopolimer (PPB) ve polipropilen heterofazlı kopolimer (PPC), boru üretiminde hammadde olarak kullanılan granül şeklinde temin edilmiştir.

Granül halde bulunan PPB ve PPC hammaddelerine ilave edilecek olan kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) mineral maddeleri Mikron'S Mikronize Mineral Endüstrisi Tic. A.Ş, Mikro Mineral Endüstriyel Mineraller A.Ş. ve Omya Madencilik A.Ş şirketlerinden farklı tane boyutu çeşitlerinde temin edilmiştir.

### 3.1.1. Polipropilen blok kopolimer (PP-B) hammaddeleri

İmalatçı firmaların Türkiye' de bulunan dağıtıcılarının yetkilileri ile yapılan görüşmelerde yüksek elastisite modülü ve düşük sıcaklıklardaki (0 $^{o}$C' nin altındaki) Charpy darbe dayanımının yüksek olmasının esas olduğu ifade edilmiş ve bu özelliklere uygun olan hammaddelerden seçim yapılanlar temin edilmiştir. Bu doğrultuda deneme çalışmaları için granül halde bulunan, ticari mamul kodu ile mamul adı BorECO BEC5015 PP-B Borealis firması tarafından, PPC 2660-EU heterofazlı kopolimer Total firmasından gönderilmiştir. Temin edilen hammaddeler enjeksiyon kalıplama yöntemiyle ön deneme deney numunelerinin üretiminde kullanılmıştır.

Önemli bazı fiziksel ve mekanik özellikleri konusunda, enjeksiyonla kalıplama yöntemiyle üretilen standart deney numunelerinden elde edilmiş imalatçı verileri Tablo 3.1'de bir araya getirilmiştir.

Tablo 3.1: PP-B ve PPC malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerine ait üretici verileri (Borealis 2004 , Total 2007).

| | Test Metodu | Test Şartları | Birim Sistemi | PP Hammaddeleri | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | BEC5015 | PPC 2660-EU |
| Çekme Akma Gerilmesi | ISO 527-2 | 50 mm/dak | MPa | 30 | 24 |
| Çekme Akma Uzaması | ISO 527-2 | 50 mm/dak | % | 10 | 13 |
| Çekme Elastisite Modülü | ISO 527 | 1 mm/dak | MPa | 1500 | 1200 |
| Charpy çentikli | ISO 179/1eA | +23°C | kJ/mm$^2$ | 70 | >50 |
| Charpy çentikli | ISO 179/1eA | -20°C | kJ/mm$^2$ | 7 | 6 |
| Sertlik | ISO 2039-2 | Rocwell –R Scale | | 72 | 74 |
| Yoğunluk | ISO 1183 | | g/cm$^3$ | 0,900 | 0,905 |
| Eriyik Akış İndeksi | ISO 1133 | 230°C, / 2,16kg | g/10dak. | 0,3 | 0,8 |

### 3.1.2. Mineral dolgular

İlgili firmaların yetkililerinin önerileri doğrultusunda sadece yurt içinde üretmiş oldukları farklı tane boyutundaki kalsitler (kalsiyum karbonat-$CaCO_3$) çalışmada kullanılmıştır. Toz halinde olan bu dolguların mamul adı ve kodu Imercarb-1G, Imercarb-2XG, Imercarb-5G, Omyacarb 2X-KA, Turkcarb 2 şeklindedir. İmalatçı firmalar tarafından verilen bazı veriler Tablo 3.2'de sıralanmıştır.

Tablo 3.2: Mineral dolguların imalatçı verileri (Mikron'S, Mikromineral, Omya 2007)

| Mineral Dolgu | Firma | Yoğunluk [g/cm$^3$] ISO 787/10 | Ortalama Partikül Çapı [µm] | | Parlaklık % |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | d50 % | d97 % | DIN 53163 |
| Imercarb-1G | Mikro Mineral | 2,7 | 1,65 | 7,50 | 97-98 |
| Imercarb-2XG | Mikro Mineral | 2,7 | 2,15 | 11,6 | 97-98 |
| Imercarb-5G | Mikro Mineral | 2,7 | 5.00 | 28 | 97-98 |
| Omyacarb 2X-KA | Omya Madencilik | 2,7 | 2,2 | 12 | 97-98 |
| Turkcarb 2 | Mikron'S | 2,7 | 2,3 | 13 | 96 |

## 3.2. Ön Çalışmalar

### 3.2.1. Hammaddelerin üretimi

Boru üretimi için en uygun hammadde ve mineral seçimi için yapılan ön denemeler ve hammadde ile mineral dolgu seçimi yapıldıktan sonra boru üretimi için gerekli harmanların hazırlanmasında Bursa' da yerleşik EMAŞ Plastik Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi bünyesinde bulunan ve teknik özellikleri Tablo 3.3 ve Tablo 3.4' te verilen, COPERION Marka ZSK 70 Mcc (Makboru) ve ZSK 25 Mcc (Makdene) çift vidalı Ekstrüzyon Makineleri kullanılmıştır.

Tablo 3.3: Boru hammaddelerinin hazırlanmasında kullanılan yüksek üretim kapasiteli ikiz vidalı ekstruderin teknik bilgileri (EMAŞ, 2007)

| Makine Adı | ZSK 70 Mcc Coperion |
|---|---|
| L/D | 38,5 |
| Burgu boyu | 2700 mm |
| Kesim Şekli | Kafadan Kesme |
| Sıcaklıklar ($^{o}$C) | 245-250-250-255-255-255-255-255-260 |
| Devir (1/dak) | 1000 |
| Kapasite (kg/h) | 1600-1800 |

Tablo 3.4: Ön deneme numunelerinin hammaddelerinin hazırlanmasında kullanılan düşük üretim kapasiteli ikiz vidalı ekstruderin teknik bilgileri (EMAŞ, 2007)

| Makine Adı | ZSK 25 Mcc Coperion |
|---|---|
| L/D | 45 |
| Burgu boyu | 1125 mm |
| Sıcaklıklar ($^{o}$C) | 220-230-240-240-240-240-240-240-240-240-245 |
| Devir (1/dak.) | 750 |
| Kapasite (kg/h) | 25 |
| Soğutma Şekli | Fitil Soğutma |

Yapılan granül haldeki hammadde üretimlerinde deneme numuneleri için hazırlanan harmanların soğutma sonrası fiziksel olarak nemli olduğu tespit edilmiş ve TS 720 (1999) numaralı standart göz önünde bulundurularak 50 $^{o}$C' de 4 saat kondisyonlama işlemine tabi tutulmuştur. Boru üretimi için yapılan harmanlarda ise soğutma sonrası fiziksel olarak nem görülmediğinden kondisyonlanması oda koşullarında yapılmıştır.

### 3.2.2. Deney numunesi üretimi

Granül haldeki PP-B malzemeler, TSE'nin TS 1149-1 (1978) numaralı standardı dikkate alınarak, enjeksiyon kalıplama yöntemiyle ilgili deneylere ait deney numuneleri üretilmiştir.

Boruların üretimi ise TS 8084 ISO 4065 (1998) numaralı standardı göz önüne alınarak $\Phi$ 63, 75, 90 (mm) dış çaplarında ve SDR 11 çap / et kalınlığı (D/t) oranı dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir.

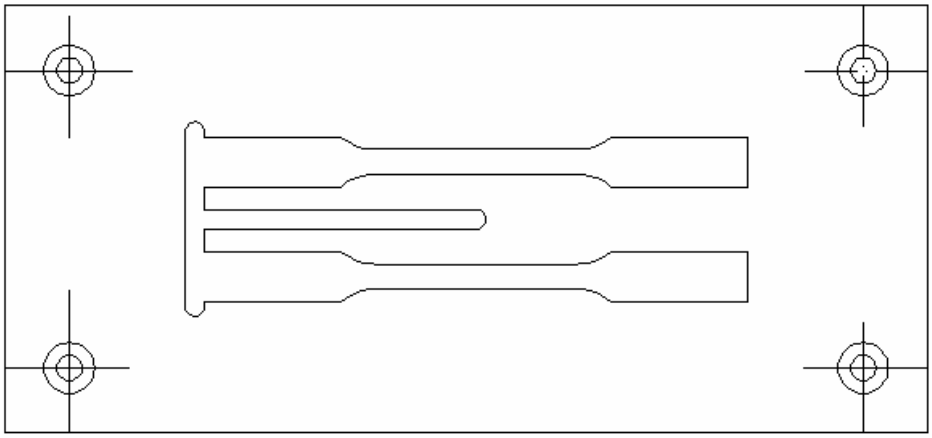
### 3.2.2.1. Enjeksiyon kalıplama ile deney parçalarının hazırlanması

Enjeksiyon numunelerinin üretiminde Bursa' da yerleşik EMAŞ Plastik Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi bünyesinde bulunan ve teknik özellikleri Tablo 3.5' te verilen, ARBURG ALLROUNDER Enjeksiyon makineleri firmasına ait 370 CMD Model Enjeksiyon Makinesi kullanılmıştır.

Tablo 3.5: ALLROUNDER 370 CMD model enjeksiyon makinesinin teknik özellikleri (ARBURG, 2007)

| **Enjeksiyon Ünitesi** | **Birim Sistemi** | **Boyutları** |
|---|---|---|
| Vida çapı | mm | 20 / 25 / 30 |
| Etkili vida uzunluğu | L / D | 25 / 20 / 16,7 |
| Vida hızı | devir/dak | 42 / 52 / 63 |
| Vida stroku (maksimum) | mm | 100 |
| Maksimum enjeksiyon hacmi | $cm^3$ | 31 / 49 / 70 |
| Spesifik enjeksiyon basıncı | $kg/cm^2$ | 2500 / 2240 /1550 |
| Enjeksiyon meme dayanma kuvveti | kN | 50 |
| Eritme kapasitesi | kg/sa | 5,5 / 8 /9,5 |
| Isıtma gücü | kW | 4,3 |
| Isıtma bölgesi | bölge | 4 |

PP-B hammaddeler ön görünüşü Şekil 3.1' de verilen kalıba Tablo 3.6' da verilen enjeksiyon ayarlarında ve kalıp soğutma suyu sıcaklıklarında iki adet çekme numunesinden oluşan numune grubuna basılmıştır.



Şekil 3.1: Enjeksiyon kalıbının önden görünüşü

Tablo 3.6: Deney numunesi üretiminde kullanılan enjeksiyon ayarları ile soğutma suyu sıcaklıkları

| **Üretim** | **Meme** | **1. Bölge** | **2. Bölge** | **3.Bölge** | **4.Bölge** |
|---|---|---|---|---|---|
| Sıcaklık [$^{o}$C] | $225\ ^{+5}_{0}$ | $225\ ^{+5}_{0}$ | $220\ ^{+5}_{0}$ | $220\ ^{+5}_{0}$ | $215\ ^{+5}_{0}$ |
| Basınç ve hızlar | Enjeksiyon | Ütüleme Bas. (bar) | | Ütüleme Hızı | Enjeksiyon Hızı |
| | 1450 bar | 1 | 2 | 3 | 6 m /s | 1 | 2 |
| | | 1,650 | 2,575 | 3,350 | | 25 m /dak | 10 m/ dak |
| Bekleme | 60 s | Soğutma Suyu Sıcaklığı | | | 30 $^{o}$ C |

Deney numunelerinin şartlandırılması kısmen TS 720 (1999) numaralı standardında belirtilen şekli ile yapılmıştır. Numuneler üretildikten sonra uygun boyutlarda poşetlere yerleştirilip konfor şartlarında depolanmıştır.

### 3.2.2.1. Ekstrüzyon ile boruların hazırlanması

Boruların üretiminde Konya' da yerleşik IBG PAKPLASTİK A.Ş. bünyesinde bulunan ve bazı özellikleri Tablo 3.7' de verilen, Krauss-Maffei firmasına ait KME 60-36 B / R Model tek vidalı Ekstrüzyon plastik boru üretim makinesi kullanılmıştır.

Tablo 3.7: Tek vidalı plastik boru ekstrüzyon makinesine ait teknik bilgiler (IBG Pakplastik, Krauss- Maffei 2007).

| | |
|---|---|
| Üretici Firma | Krauss-Maffei |
| Marka / Model | KME 60-36 B / R |
| Sıra No | 380 50534 |
| İmal Tarihi | 2006 |
| Ağırlık (kg) | 3200 |
| Maksimum Üretim (kg/h) | 400-500 |
| Maksimum Vida Hızı (1/dak) | 230 |
| Isıtma / Soğutma Bölgesi Sayısı | 5/5 |
| Vida Uzunluğu [ L / D ] | 36 |
| Vida Çapı (mm) | 60 |
| Ekstrüzyon Yüksekliği (mm) | 1000 |
| Çekiş Uzunluğu (mm) | 3150 |
| Huni Yüksekliği (mm) | 1980 |
| İç Hadde Ebadı (mm) | 90 |
| Dış Hadde Ebadı (mm) | 90 |

Boruların üretimi sırasında tek vidalı ekstrüzyon makinesinde uygulanan sıcaklık parametreleri ise Tablo 3.8' de verilmiştir.

Tablo 3.8: Boru üretimindeki ekstrüzyon sıcaklıkları (IBG Pakplastik Konya, 2007)

| | Sıcaklıklar ( $^{o}$C ) | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Hammadde** | **soğutma** | **ekstruder** | | | | | **malzeme iç sıcaklığı** | **kafa kısmı** | | | | |
| Naturel | 35 | 200 | 230 | 230 | 230 | 230 | 230 | 230 | 245 | 245 | 260 | 260 |
| %10 Katkılı | 60 | 210 | 210 | 210 | 210 | 210 | 210 | 210 | 215 | 215 | 220 | 220 |
| %20 Katkılı | 35 | 189 | 195 | 195 | 195 | 195 | 195 | 195 | 190 | 190 | 190 | 190 |
| %30 Katkılı | 50 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 200 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 |

### 3.3. Deney Programı

$CaCO_3$ mineral dolgu katkılı PP-B ve PPC malzemelerinin mekanik özellikleri;

a) dolgu partikül büyüklüğüne (tane boyutu),

b) ağırlıkça ve/veya farklı oranlarda dolgu ilave edilmesine (hacimce %10, %15, % 17.5, % 20),

c) farklı çift vidalı ekstruder üretim makinelerinin kullanılmasına,

d) ağırlıkça %0, %0,5, %1 oranında kaydırıcı (kalsiyum sterat) ilave edilmesine,

e) farklı üretici firmalarından temin edilen hammadde ve dolgulardan hangisinin seçileceğine dair farklı hammadde ve mineraller ile hazırlanan hammaddelerden elde edilen numunelere çekme, Charpy, sertlik, EAİ, yoğunluk deneyleri uygulanmıştır.

Ayrıca,

f) partikül büyüklüğü,

g) farklı % hacim ve/veya % ağırlık oranlarında mineral dolgu maddesinin boruların iç basınç performans özellikleri üzerine etkilerinin araştırılması için iç basınç deneyleri uygulanmıştır. Ayrıca boru iç ve dış yüzeylerinden TMA ölçümleri yapılarak malzeme yumuşama sıcaklığı tespit edilmeye çalışılmıştır.

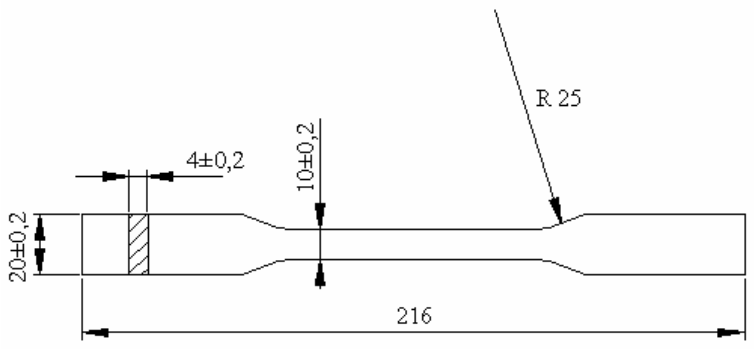
### 3.4. Deney Şartları, Deney Araçları, Deney Makineleri ve Deney Donanımları

PP-B malzemelerin mekanik özellikleri, malzemelere uygulanan çekme, Charpy ve TMA, sertlik deneyleri ile belirlenmiştir. Sıcaklık ve nem oranı belirtilmeyen tüm deneyler $20^{o}C \pm 1^{o}C$ sıcaklık ve %50 ± 10 nem oranındaki deney şartlarında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca malzemelerin fiziksel özelliklerinin tespiti için yoğunluk ve eriyik akış indeksi (EAİ) deneyleri yapılmıştır.

Her bir deneyden elde edilen değerler, TS 2629 (1977) standardı göz önünde bulundurularak, Chauvenet Kriterine (Holman, 1994) göre istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve ortalama değerleri alınarak karşılaştırmalı diyagramları çizilmiştir. Ayrıca numune kırılma yüzeylerinin dijital fotoğraf makinesi ile makro fotoğrafları çekilmiştir.

### 3.4.1. Çekme numunesi ve çekme deneyi

Çekme deneylerinde, enjeksiyon kalıplama ve makine ile işlenerek üretilmiş bütün çekme numuneleri, TS 1398-2 (1997) veya ISO 527-2 (1993) standardında verilen ve Şekil 3. 2' de görülen Tip 1A çekme numunesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.




Şekil 3.2: Çekme numunesinin boyutları

Çekme numunesi, çekme cihazındaki çekme çenelerine, enjeksiyon girişi sabit çene tarafında olacak şekilde yerleştirilmiştir.

Çekme deneyi, polimerlerin tek eksenli ve sabit bir hızda çekme zorlanmasında özel çekme numunesinin kopmasına kadarki gerilme-uzama davranışının incelenmesine (Schmiedel, 1992) ve bu sayede incelenen malzemenin Hook doğrusunun artmasıyla elastisite modülü (E), ilk maksimum gerilme değeri olan akma gerilmesi ($\sigma_y$), akma anındaki uzaması ($\varepsilon_y$) ve kopmasındaki uzaması ($\varepsilon_B$) gibi farklı tanım değerlerinin elde edilmesi için uygulanmaktadır.

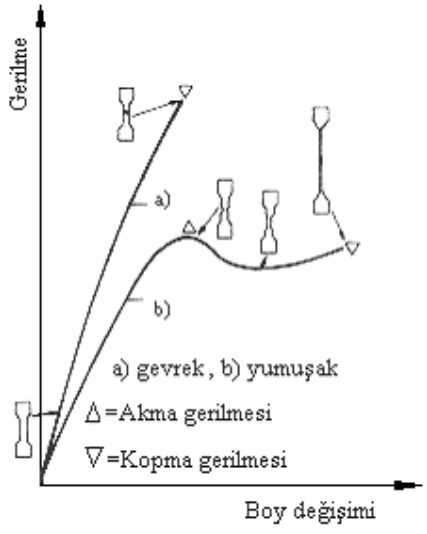
Çekme deneyleri, TS 1398-1 (1997) veya ISO 527-1 (1993) standardı dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen gerilme-uzama diyagramlarından (Şekil 3.3);

a- elastisite modülü E [N/mm$^2$],

b- akma gerilmesi $\sigma_y$ [N/mm$^2$] dolayısıyla maksimum gerilme $\sigma_M$ [N/mm$^2$] yada kopma gerilmesi $\sigma_B$ [N/mm$^2$],

c- akma uzaması $\varepsilon_y$ [%] dolayısıyla kopma uzaması $\varepsilon_{tB}$ [%]

gibi malzeme karakteristik büyüklüklerinin belirlenmesinde, çekme hızı olarak, üretici verilerinde de belirtilen, V=50 mm/dak tercih edilmiştir.




Şekil 3.3: Gerilme-uzama diyagramında deformasyon noktaları (Friedrich, 1978)

Elastisite modülünün tespiti için 0,0005 - 0,0025 arasındaki birim uzama (ε) değişim aralığında hız V=1mm/dak seçilmiştir. Ayrıca ekstansometrenin takılacağı kısım hata yapılmaması için işaretlenmiştir.

### 3.4.1.1. Instron çekme makinesi ve programı

Sistem kodu 4411 H 4240 ve kapasitesi 5 kN olan Instron çekme makinesi, mekanik tahrikli olup düşey hareketi, her iki yanında bulunan vidalı sütunlar sayesinde gerçekleştirmektedir. Kuvvet ve uzunluk değişimlerini elektronik olarak algılayan cihazın, bir kablo ve soket vasıtasıyla, bilgisayarla irtibatı sağlanmıştır. Bilgisayar

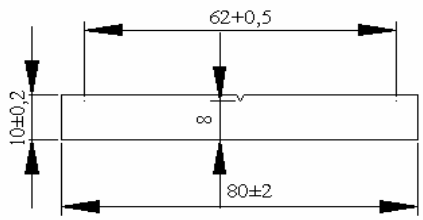
hafızasında bulunan Bluehill versiyon yazılım programı ile bilgisayar klavyesinden kumanda edilen cihaz, test süresince kuvvette ve uzunlukta meydana gelen değişimleri saniyede 200ms' de 1 değer algılayarak hafızasına kaydetmektedir.

Instron marka ekstansometre (uzama ölçer), iki çift çubuk ayakları, üzerinde bulunan yaylar sayesinde, çekme numunesini her iki yüzeyinden (ölçme uzunluğunda) kavrar ve böylece deney numunesi ile sürekli bir temas halinde bulunur. Çubuk ayaklarında bulunan strain gaugelerin kompansasyonunu yapan bir sisteme sahip olan eleman uzama ve kuvvet değişimlerini yüksek hassasiyette algılayarak elektronik sinyallerle test programına aktarır. Böylece çekme numunesinin çekme çenelerine bağlanması esnasında numune üzerinde oluşan ön yükleme kuvveti ile bu kuvvette bağlı olarak meydana gelen uzamalar devre dışı bırakılır.

Ayrıca test programının çekme deneyi süresince farklı çekme hızı uygulanabilmesine imkan vermesinden yararlanılmıştır. Bu nedenle, üretimden sonraki çekme deneylerinde birim uzamanın $\varepsilon_1$=0.0005 ve $\varepsilon_2$=0.0025 arasındaki elastisite modülü esas alınmış olup elastisite modülünün tespitinde çekme hızı V=1 mm/dak ve $\varepsilon_1$=0.0005 ve $\varepsilon_2$=0.0025 birim uzamanın üstünde ise çekme hızı V=50 mm/dak olarak uygulanmıştır.

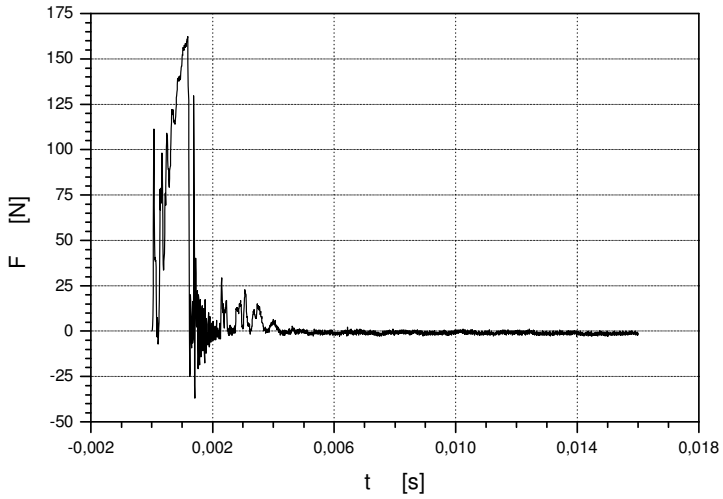
### 3.4.2. Charpy numunesi ve Charpy deneyi

Charpy deneylerinde, soğuma ve katılaşma etkisinin yarattığı farklı belirsizlikleri ortadan kaldırmak için enjeksiyon kalıplama ile üretilen çekme numunelerinden makine ile işlenerek çıkarılmıştır. Deneylerde TS 1004 (1994) veya ISO 179 (1993) standardında verilen ve Şekil 3.4'te görülen Tip 1'e göre ve enjeksiyon yönünde Charpy numuneleri kullanılmıştır.




Şekil 3 4: Charpy numunesi

Dış şartlara bağlı olarak, her bir numunenin kırılma davranışını belirgin bir şekilde belirleyebilecek deney koşullarını saptayabilmek için hazırlık deneyleri yapılmıştır. Hazırlık deneyleri sonucunda V=2,73m/s hız ve enerjinin 4,72 J olması durumunda, her bir numunenin kırılma davranışının en uygun Şekil 3.5'e benzer bir şekilde saptanılabildiği sonucuna varılmıştır.




Şekil 3.5: Charpy deneyinde PP-B malzemesi için elde edilen tipik bir kuvvet-zaman diyagramı

Charpy deneyleri ile elde edilen kuvvet (F)- zaman (t)- ve kuvvet (F)-yol (x) diyagramlarından;

a- Maksimum kuvvet $F_{Maks}$ [N],
b- Maksimum enerjisi W [J],
c- Maksimum kuvvetteki enerji $W_{Fmaks}$ [J]

gibi malzeme büyüklükleri saptanmıştır. Her bir deneyden elde edilen enerji (W) değerleri denklem 3.1'de yerine konarak malzemelerin kJ/m$^2$ cinsinden Charpy Çentik darbe mukavemeti ($C_v$) hesaplanmıştır.

$$C_V = \frac{W}{h \cdot b \cdot \phi_c} \tag{3.1}$$

Burada;

$C_v$: Charpy Çentik darbe h: Malzemenin kalınlığı [m]
mukavemeti [kJ/m$^2$] b: Malzemenin genişliği [m]

W: Enerji [J]

$\phi_c$ : Charpy geometri düzeltme faktörü

Charpy geometri düzeltme faktörü ($\phi_c$), çentik numunesi geometrisine bağlı olarak Williams tarafından önerilen düzeltme katsayısıdır (Williams, 1987).

PP-B malzemelerin, değişen ortam sıcaklıklarındaki, darbelere karşı davranışlarını belirlemek üzere, Charpy numunelerine 0$^o$C, +20$^o$C, +40$^o$C, +60$^o$C ve +80$^o$C ortam sıcaklıklarında Charpy deneyleri yapılarak ($T_g$) camsı geçiş sıcaklığı tespit edilmeye çalışılmıştır.

Numuneler ısı yalıtımı yapılmış test sıcaklığı ayarlanmış kabın içinde yaklaşık 15 dakika tutulduktan sonra, birer birer alınarak Charpy deneyine tabi tutulmuşlardır. Yüksek sıcaklıklara ise ısıtılmış çeşme suyu ile ulaşılmıştır. Sıcaklık ölçümleri, termometre aracılığı ile yapılmıştır. Numunelerin sıcaklık kontrolü, kapalı kaptan alınıp Charpy deneyinin sonuçlanması arasında yaklaşık 5 saniyelik bir zaman farkı oluşmuştur.

### 3.4.2.1. Kullanılan Charpy darbe cihazı ve programı

Sistem kodu 6545/000 olan CEAST Charpy test cihazının, sarkaca bağlı çekicin hareketi elektromanyetik olarak sağlanmaktadır. 7.5 J' luk çekicin ucuna yerleştirilmiş bir gerinim ölçer (strain gauge) vasıtasıyla kuvvet değişimleri zamana bağlı bir şekilde elektronik olarak algılanır. Gerinim ölçerin, bir kablo ve soket vasıtasıyla, bilgisayarla irtibatı sağlanmıştır. Bilgisayar hafızasında bulunan D.A.S. 2000 (Data Acquisition System = Veri Edinme Sistemi) programı, gerinim ölçerin 16 milisaniye (ms) toplam test süresi boyunca her 8 mikro saniyede ($\mu$s) kuvvette meydana gelen değişimleri kaydeder. 16 ms' de kaydedilen 2000 adet değer yardımıyla kuvvet Newton (N), enerji Joule (J), yol metre (m) ve zaman saniye (ms)

olmak üzere, kuvvet ve enerjinin zaman ve yola bağlı olarak diyagramları her bir test için elde edilmiştir.
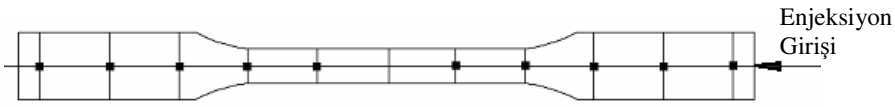
PP-B malzemelere uygulanan Charpy deneyi program ayarları Tablo 3.9' da verilmiştir.

Tablo 3.9: Charpy deneyinde deney programı ayarları

| | |
|---|---|
| Algılanan değer sayısı | 2000 |
| Test süresi | 16 ms |
| Değer algılama aralığı | 8 µs |
| Çekiç uzunluğu | 0.327 m |
| Çekiç kütlesi | 1.254 kg |
| Çekiç düşme açısı | $100^{o}$ |
| Çarpma hızı | 2.74 m/s |
| Çarpma enerjisi | 4,72 J |

### 3.4.3. Shore D sertlik deneyi ve durometre

Shore D metodu kullanılarak sertlik ölçümü yapılmıştır. Bu yöntemde, belirli şartlarda numuneye bastırılan belirli bir ucun batma miktarı ölçülmektedir. Sertlik batma miktarı ile ters orantılıdır ve maddenin elastiklik modülü ile viskoelastik özelliklerine bağlıdır. Değişik tip durometre ile elde edilen sonuçlarla diğer sertlik ölçme cihazıyla elde edilen sonuçlar arasında direkt bir bağıntı basit değildir TS 1181 (1999). Şekil 3. 6.' da deney numuneleri üzerinden yapılan sertlik ölçüm noktaları gösterilmiştir.



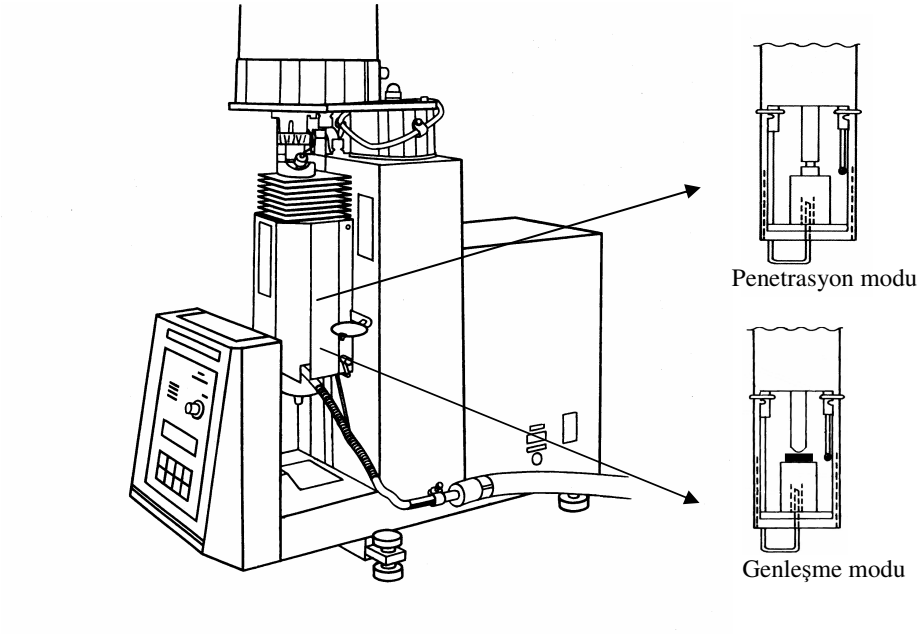

Şekil 3.6: Shore D sertlik ölçüm noktaları

TS 1181 (1999) numaralı standart göz önünde tutularak gerçekleştirilen sertlik deneyleri, Zwick 3100 marka Tip D sertlik (Shore D) ölçen durometre ile gerçekleştirilmiştir. Shore D sertlik değerleri şekil 3. 6' da gösterilen çekme numunesinin enjeksiyon giriş tarafından başlamak üzere numunenin orta noktasının beş adet sağından beş adet solundan olmak üzere eşit mesafelerde ön ve arka yüzeyinden 10' ar adet ölçüm yapılarak elde edilmiştir.

### 3.4.4. Termomekanik analiz (TMA) deneyi ve numunesi

Doğal ve sentetik malzemelerin viskoelastik davranışları ısıl yaşlandırma esnasında değişmektedir. TMA, mekanik özellikleri zaman ve sıcaklığın fonksiyonuna bağlı olarak belirleyen bir metottur. Seçilen ölçme modlarına göre termal genleşme, viskoz akış ve elastik davranışlar araştırılabilmektedir. Statik yük altında yapılan deneyler TMA olarak ve dinamik yük altında yapılan deneyler ise dTMA olarak adlandırılmaktadır (Şahin, 2004 ).

TMA' da genleşme (expansion), tek yönlü çekme (elongation), penetrasyon probları veya deformasyon modları vardır. Termoplastikler, elastomerler, kompozit malzemeler ve ağaç gibi bir çok malzemenin film, katı ve viskoz sıvı halleri için bu TMA modlarıyla çalışmak mümkündür (Wendlandt 1974, Groenewoud 2001). Aşağıda Şekil 3.7' de TMA cihazının yandan ve TMA problarının önden görünüşleri verilmiştir (SHIMADZU, 2007).




Şekil 3.7: TMA-50 Shimadzu

TMA ile, ASTM D 1545 (1993), ASTM E 1363 (1990) standartlarına göre camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, yumuşama sıcaklığı, lineer termal genleşme katsayısı ve genleşme parametreleri elde edilebilmektedir. Tablo 3.10' da TMA deney ayarları verilmiştir.

Tablo 3.10: TMA deney ayarları

| | |
|---|---|
| Sıcaklık aralığı | Oda sıcaklığından 120 $^{o}$C' ye kadar |
| Ölçme aralığı | Probun hareket miktarı: 2500 µm;Yük : 0.5 g ve 30 g |
| Numune yükü | 500 g (maks.) |
| Deney süresi | 0 ÷ 99 dakika |
| Sıcaklık programı | 99 adım ( maks. ) |
| Ölçme modu | Genleşme |
| Soğutma sistemi | Hava |

Bu çalışmada TMA-50 Shimadzu marka termomekanik analiz cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz ile genleşme modunda deneyler yapılmıştır. Genleşme modunda 5 $^{o}$C/ dakika ısıtma hızı ve 0,5 g yük uygulanmıştır. Üretilen boruların iç ve dış yüzeylerinden alınan numuneler deneylere tabi tutulmuş olup, 5x11x3 mm boyutlarındaki numuneler kullanılmıştır.

### 3.4.5. Erime akış indeksi (EAİ) deneyi

Bu deney, özellikle plastik hammaddesi üreten ve işleyen firmaların, üretimlerinin aynı kalitede olmasını kontrol edebilmeleri açısından çok yararlıdır. Deneyde plastiğin erimiş haldeki viskozitesi ölçülmektedir. EAİ, (melt flow index = MFI) deneyi, polimerin bozulma tipini (zincir kopması, çapraz bağlama gibi) ve bozulmanın genişlemesini karakterize etmek için kullanılan basit ama uygun bir metoddur. MFI, polimerin moleküler ağırlığının tersi ile ilişkilidir ve erimiş polimerin akış karakteristiklerini gösterir. Genel bir kural olarak, akmaya direnci daha fazla olan plastiğin (küçük MFI değerine sahip) molekül ağırlığı; direnci daha küçük olana göre (yüksek MFI) daha fazladır (Savaşçı ve diğ. 2002).

Ekstruderlerde polimerin akış davranışları, hem dış faktörler olan basınç, akış oranı, sıcaklık ve kanal geometrisi (giriş açısı, daralma oranı, uzunluk, çap oranı, seçilen kanalın şekli) gibi faktörler hem de iç faktörlerden olan moleküler zincir yapısı,

moleküler ağırlık, moleküler ağırlık dağılımı ve malzemenin formülünden etkilenir. Mikroreolojik görüş olarak akış, moleküller birbiri içerisine kaydığı zaman meydana gelir ve kolay akış moleküler zincirlerin hareketlerine bağlıdır (Liang ve Ness, 1999).

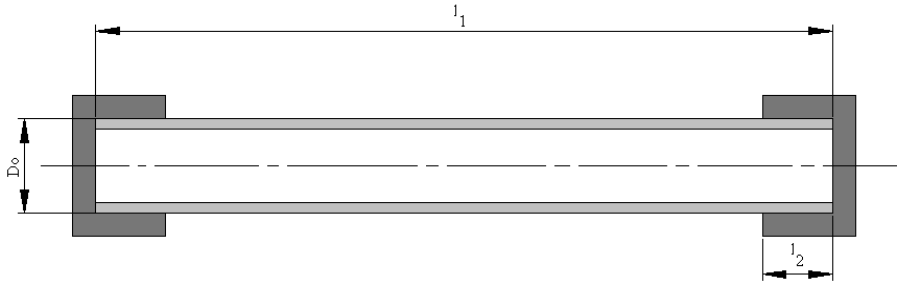
EAİ deneyleri, TS 1323 (1993) ve ISO 1133 (1997) standartları göz önünde bulundurularak bir kılcal kanallı erime viskometresi kullanılarak yapılmıştır. Çalışmada TURKKABLO A.O. bünyesinde bulunan Zwick marka 4105 model erime akış indeks deney cihazı kullanılmıştır. 20 [mm] ön ısıtma batma derinliği, 116 [mm] hurda alma mesafesinden sonra belirli aralıklarla 6 adet numune akış durumuna göre 20, 60, 120, 240 s bekleme süreleri içerisinde 190$^{o}$C ve 230$^{o}$C sıcaklıklarda alınmıştır ve değerler [g/10dk] olarak ifade edilmiştir.

### 3.4.6. Yoğunluk Deneyi

Yoğunluk deneyleri TURKKABLO A. O. laboratuarlarında bulunan Sartorius marka BP2105 model maksimum kapasitesi 210g olan ve 0,1 mg hassasiyetle ölçüm yapabilen terazi kullanılarak yapılmıştır. Deney uygulamasında TS 1818 (1993) standardı göz önünde bulundurularak standart içerisinde adı geçen A metodu (daldırma metodu) kullanılmıştır. Daldırma sıvısı olarak su kullanılmış olup, deney süresince sıcaklık laboratuar sıcaklığı (24,5 $^{o}$ C) olarak esas alınmıştır.

### 3.4.7. Hidrostatik iç basınç deneyi

TS 8084 ISO 4065 (1998) standardına göre SDR 11 çap / et kalınlığı (D/t) oranında üretilen borulardan TS 9937 (1996) standardı göz önünde bulundurularak çaplara göre Şekil 3.8'de verilen boyutlar 3.2 numaralı formül ile hesaplanmış ve Tablo 3.11'de verilen boylarda kesilerek iç basınç deney numuneleri çıkarılmıştır. Deney numunelerine TS EN ISI 15874-2 (2006) nolu standardı dikkate alınarak hidrostatik iç basınç deneyleri uygulanmıştır.




Şekil 3.8: Boru numunesi boyutları

$$l_1 = 3.\phi + 2.l_2 + 250 \quad \text{(mm)} \tag{3.2}$$

Burada,

$l_1$: toplam boy, (mm)

$\Phi$: boru anma dış çapı (mm)

$l_2$: uçlardaki tapalar içerisinde kalan kısmın uzunluğunu (mm) ifade etmektedir.

Tablo 3. 11: İç basınç deney numunelerin boyları

| **Çap, $\Phi$ (mm)** | **Boy, $l_1$ (mm)** |
|---|---|
| 63 | 575 |
| 75 | 635 |
| 90 | 710 |

### 3.4.7.1. Hidrostatik iç basınç deney cihazı

Deneyler KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü Mekanik Ana Bilim Dalı bünyesinde bulunan ve TÜBİTAK 105M220 numaralı araştırma projesi kapsamında IPT ( Institut für Prüftechnik ) firmasından alınan 1586-0212 model hidrostatik iç basınç deney cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihaz deneylerin yapıldığı içi su dolu bir havuz, sisteme veri girişi ile kontrolü ve bilgisayar ile irtibatı sağlayan kontrol ünitesi ve su sıcaklığının istenilen deney şartlarında olmasını sağlayan soğutma ünitesi birimlerinden oluşmaktadır. Havuz içerisinde bulunan 10 adet istasyon aynı anda farklı basınçları uygulanabilmesine imkan vermektedir. Bu istasyonların her birinde aynı basınçta boruların bağlanabilmesine imkan veren 3'er adet bağlantı kısımları bulunmaktadır. Cihaz ile bağlantıda bulunan bilgisayarda var olan IPT Datalogging V4.0 versiyon yazılıma gerekli veriler girilerek direk bilgisayardan aktarılabilme imkanının yanında manual

olarak kontrol ünitesinden de veri girişinin yapılmasına olanak sağlamaktadır. Bu cihaz sadece yapılan deneyler TS EN 921 (1997) standardında belirtilen A tipi boru testlerine imkan vermektedir. Deneyler her bir borudan alınan en az 5' er adet numunelere uygulanmış ve elde edilen sonuçlar grafikleştirilmiştir.

# 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

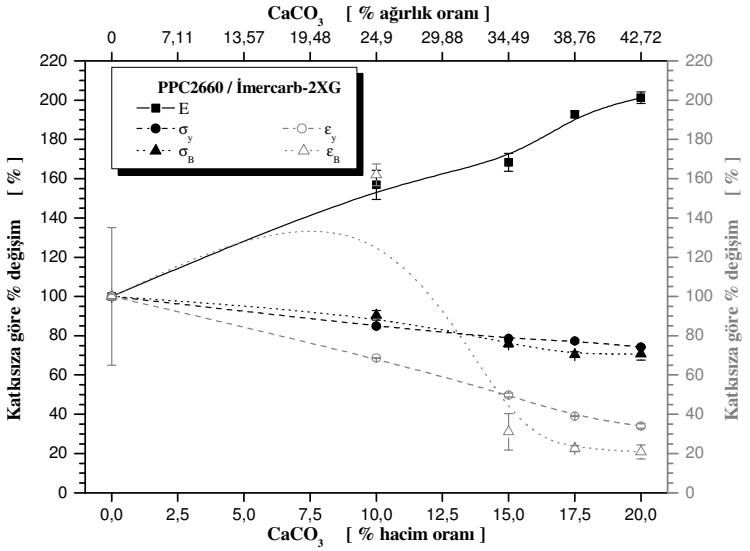
## 4.1. Çekme Deneyleri

Enjeksiyonla kalıplama yöntemi ile elde edilmiş standart deney numunelerine sırasıyla hammadde ve mineral dolgu seçimi, mineral dolgu tane boyutunun, kaydırıcı ilave edilmesinin ve farklı makinelerde üretimin çekme özellikleri üzerine etkisini tespit etmek ve literatürde var olan bilgiler ile karşılaştırmak üzere tek eksenli çekme deneyleri uygulanmış ve elde edilen sonuçlarının aşağıda katkısıza göre % değişimi grafiksel olarak verilmiştir. Enjeksiyon sonrası çekme numunelerinin resimleri EK-A içerisinde verilmiştir.

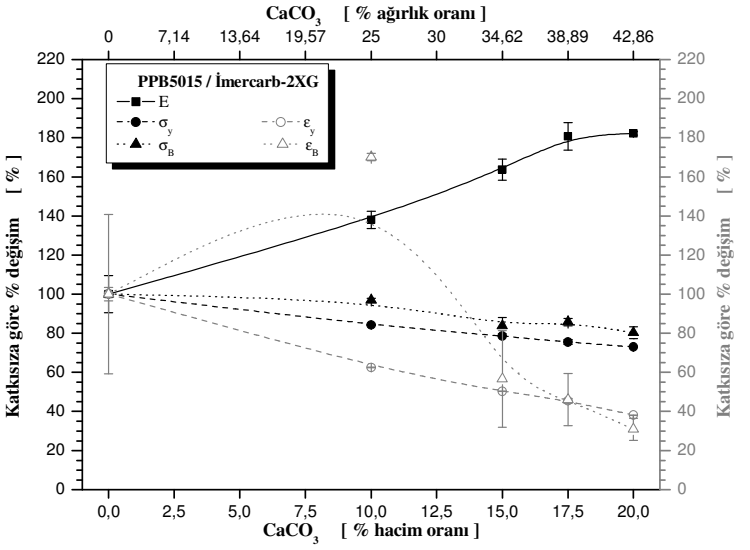
### 4.1.1. Hammaddelerin Kıyaslaması

Ticari kodu PPC2660 olan polipropilen heterofazlı kopolimerin (PPC) ve ticari kodu PPB5015 olan polipropilen blok kopolimerin (PPB) farklı hacim oranlarında ortalama partikül boyutu (D50) 2,15 μm ve ticari ismi İmercarb 2XG olan $CaCO_3$ mineral dolgusuna bağlı olarak tek eksenli çekme özelliklerinin değişimi Şekil 4.1 ve Şekil 4.2' de verilmiştir.

Şekil 4.1 ve 4.2 incelendiğinde PP esaslı poliolefin grubu boru hammaddelerinin çekme özelliklerinin aynı $CaCO_3$ mineral dolgu maddesi kullanılması ile mineral dolgu miktarına bağlı olarak kısmen % değişimin aynı oranlarda etkilendiği görülebilmektedir.

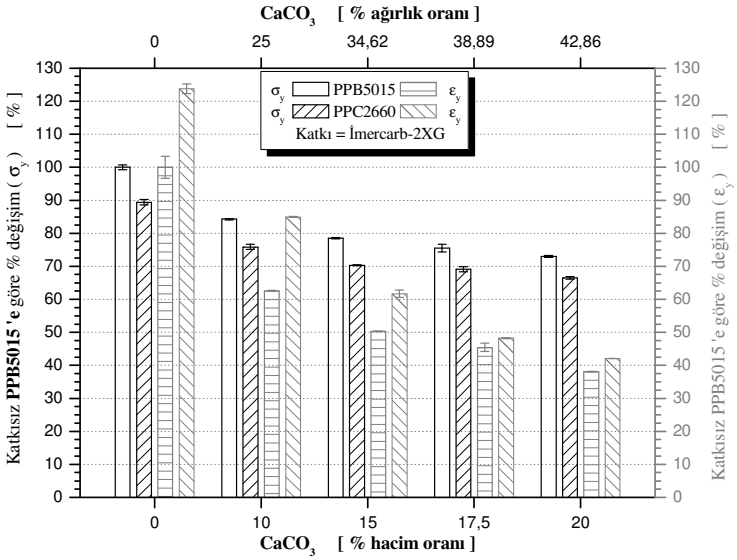



Şekil 4.1: PPC2660' ın çekme özelliklerinin Imercarb 2XG dolgu oranına göre değişimi

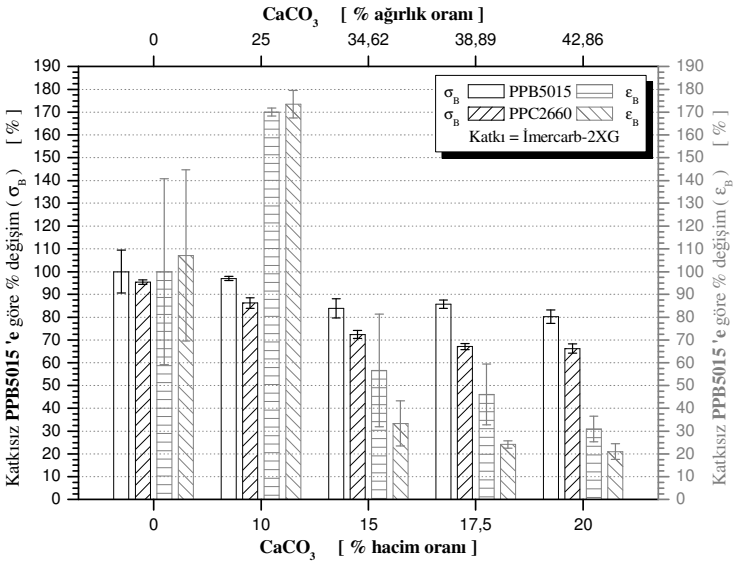



Şekil 4.2: PPB5015-Imercarb 2XG çekme özelliklerinin dolgu oranına göre değişimi

Çekme özelliklerdeki değişimler mineral katkısız PPB5015 baz alınarak değerlendirildiğinde, tek eksenli çekme deneyi sonuçlarının akma gerilmesi ve akma uzamaları şekil 4.3 a' da, kopma gerilmesi ve uzamaları şekil 4.3 b' de, elastisite modülü değişimleri ise şekil 4.4' te grafikleştirilmiştir.




**a)** Akma gerilmesi ve akma uzamalarındaki değişim

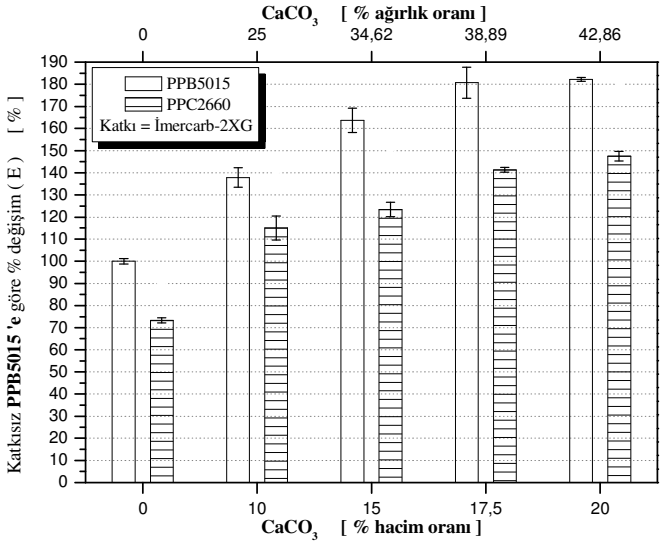



**b)** Kopma gerilmesi ve uzamalarındaki değişim

Şekil 4.3: PPB5015' e göre akma ve kopma gerilmeleri ile akma ve kopma uzamalarının değişimi

Şekil 4. 3. a' da akma gerilmelerinin artan $CaCO_3$ oranına bağlı olarak katkısız hammaddeye göre düşüş içerisinde olduğu fakat PPB5015' e göre kıyaslama yapıldığında düşüşün PPC 2660' ta daha fazla olduğu görülmektedir. Akma uzamasındaki değişim ise bunun tersine olmaktadır. Şekil 4.3.b' de kopma gerilmelerindeki değişimin PPC 2660' ta PPB 5015'e göre daha düşük olduğu, kopma uzamalarındaki değişimin ise hacimce %10 kalsit dolgu oranına kadar

PPB5015' te daha düşük olduğu bu orandan sonra PPC 2660' ta % olarak daha düşük olduğu görülmektedir.



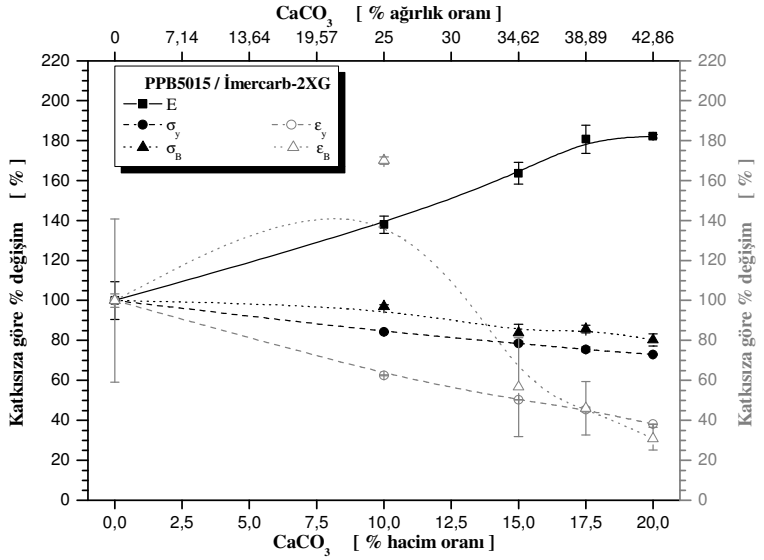

Şekil 4.4: PPB5015' e göre elastisite modüllerinin değişimi

Şekil 4. 4' te elastisite modülü değerlerinin katkısız ve farklı hacim oranlarında $CaCO_3$ ile katkılandırılmış her iki hammadde için karşılaştırılmasında katkısız PPB5015 hammaddesi ve $CaCO_3$ katkılı karışımlarından elde edilen numunelerde daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

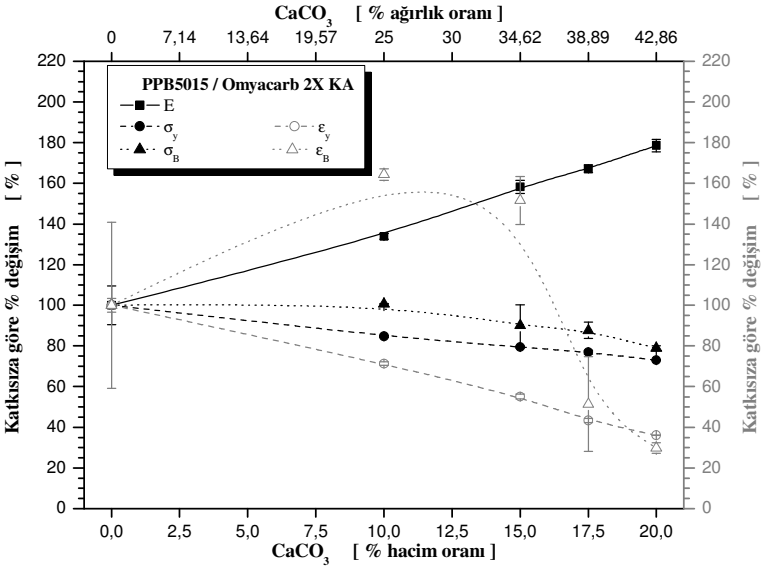
Aynı $CaCO_3$ minerali ile katkılandırılmış PPB ve PPC hammaddelerinin çekme sonuçlarının PPB 5015 ve karışımlarında daha iyi olduğu gözlemine dayanarak diğer çekme deneylerinde bu hammaddenin kullanılmasına karar verilmiştir.

### 4.1.2. Minerallerin Kıyaslanması

Farklı üç üreticiden temin edilen yaklaşık olarak ortalama partikül boyutları aynı olan İmercarb 2XG, Omyacarb 2X-KA ve Turkcarb 2 ticari isimli $CaCO_3$ minerallerinin ayrı ayrı mineral dolgu maddesi miktarına bağlı olarak PPB 5015 boru hammaddesinin çekme özelliklerinin değişimi sırası ile şekil 4.5 a ve b ile şekil 4.6' da verilmiştir.



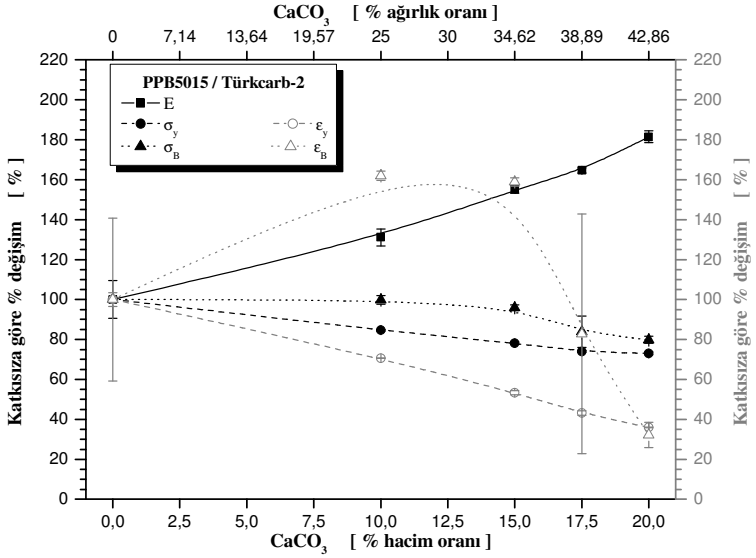

**a)** Imercarb 2XG katkılı PPB5015



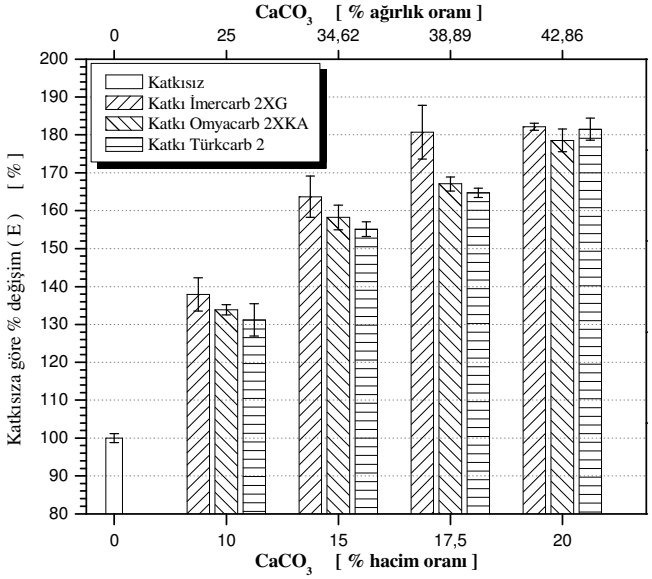

**b)** Omyacarb 2X-KA katkılı PPB5015

Şekil 4.5: PPB5015'in Imercarb 2XG ve Omyacarb 2X-KA mineralleri ile hazırlanan harmanlarından elde edilen numunelerin çekme özelliklerindeki değişim

Şekil 4.5 ve 4.6' da farklı minerallerin aynı hammadde ile karışımlarının çekme özelliklerini kendi içerisinde yaklaşık olarak aynı % oranlarda değiştirdiği tespit edilmiştir.

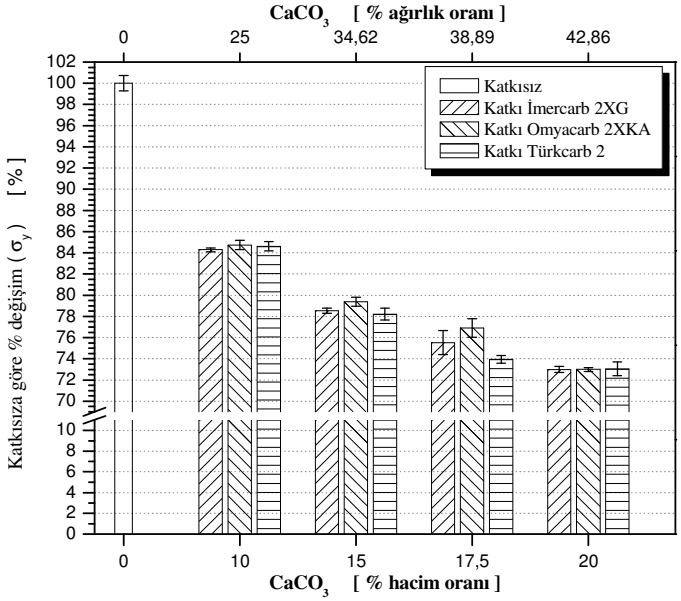



Şekil 4.6: PPB5015'in Turkcarb 2 minerali ile hazırlanan harmanlarından elde edilen numunelerin çekme özelliklerindeki değişim

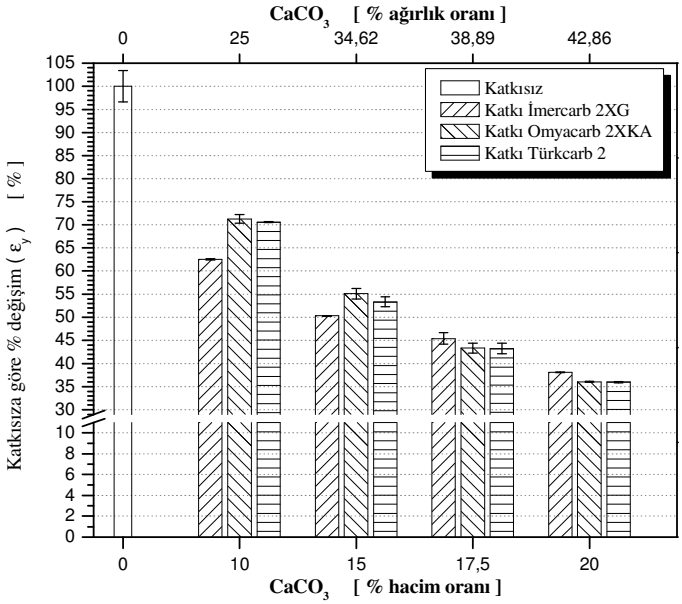



Şekil 4.7: Minerallerin PPB5015' in elastisite modülü üzerine etkileri

Ancak şekil 4.7' de mineral katkı miktarına bağlı olarak elastisite modülü değişimleri incelendiğinde Imercarb 2XG mineralinin PPB 5015 boru hammaddesinin elastisite modülünü daha olumlu yönde etkilediği ve de yükselttiği görülmüştür.



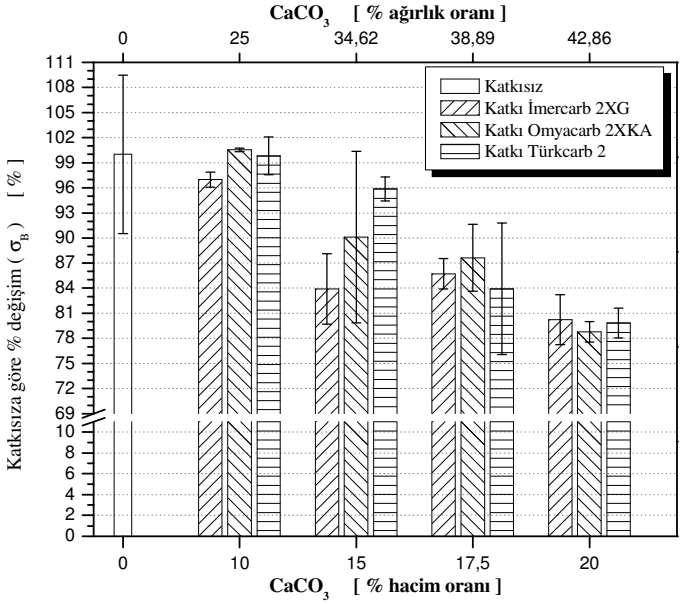

**a)** Akma gerilmesindeki değişim



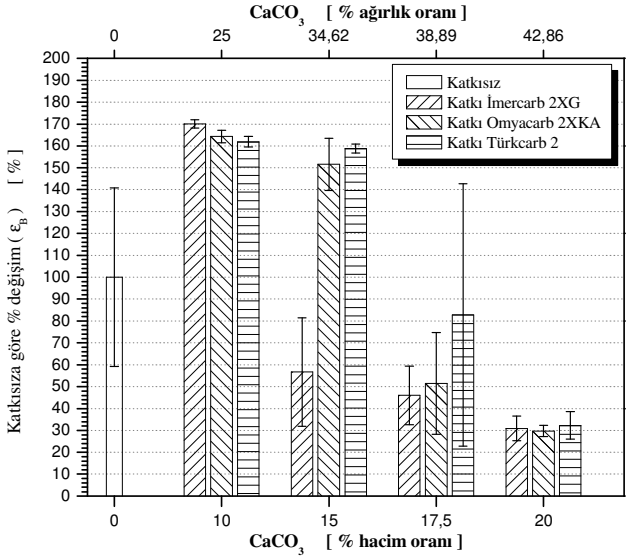

**b)** Akma uzamasındaki değişim

Şekil 4. 8: Minerallerin PPB5015' in akma gerilmesi ve uzamasına etkileri

Şekil 4.8. a ' da akma gerilmeleri üzerine farklı firmalardan alınan $CaCO_3$ mineral dolgularının etkileri incelendiğinde hacimce % 17,5 oran hariç hepsinin yakın % değişimi gösterdiği tespit edilmiştir. Şekil 4.8. b' de akma uzamalarının değişiminde % 15 hacimce dolgu oranına kadar faklılık olduğu artan dolgu oranlarında ise birbirine yakın sonuçların ortaya tespit edilmiştir.




**a)** Kopma gerilmelerinin değişimi




**b)** Kopma uzamalarının değişimi

Şekil 4.9: Minerallerin PPB5015' in kopma gerilmesine etkisi

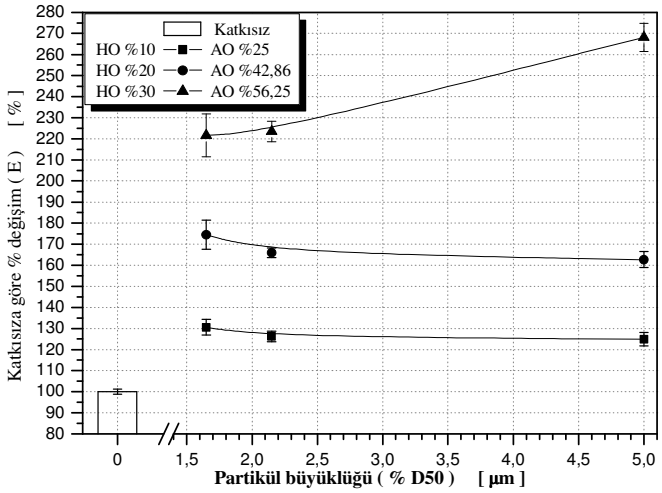
Şekil 4.9 a' da kopma gerilmelerinin % değişimleri $CaCO_3$ dolgusunun artan hacim oranına göre genel anlamda düşüş olmakla beraber farklı minerallerin etkilerinin değişen hacim oranlarında farklı etkiler gösterdiği söylenebilir. Şekil 4.9 b' de ise kopma uzamalarında katkısız hammaddeye göre hepsinin %10 hacim oranında daha yüksek yüzdelerde olduğu artan hacimce dolgu oranlarında ise %15 oranında sadece Imercarb 2XG katkısı olduğunda katkısıza göre daha düşük olduğu, bu oranın

üzerindeki yüklemelerde bütün mineral katkılarında katkısız hammaddeye göre düşüş olduğu tespit edilmiştir.

Farklı üreticilerden alınan ve kısmen ortalama partikül boyutu aynı olan $CaCO_3$ mineral dolgularının PPB5015 ile karışımlarından elde edilen numunelerin çekme deneyi sonuçlarına dayanarak ve mineral temin edilebilme kolaylığı göz önünde bulundurularak boru üretiminde PPB5015 hammaddesi ile yapılacak olan karışımlarda kullanılacak olan farklı partikül büyüklüğündeki $CaCO_3$ minerallerinin Mikromineral firmasından temin edilmesine karar verilmiştir.

### 4.1.3. Mineral tane boyutunun çekme özelliklerine etkisi

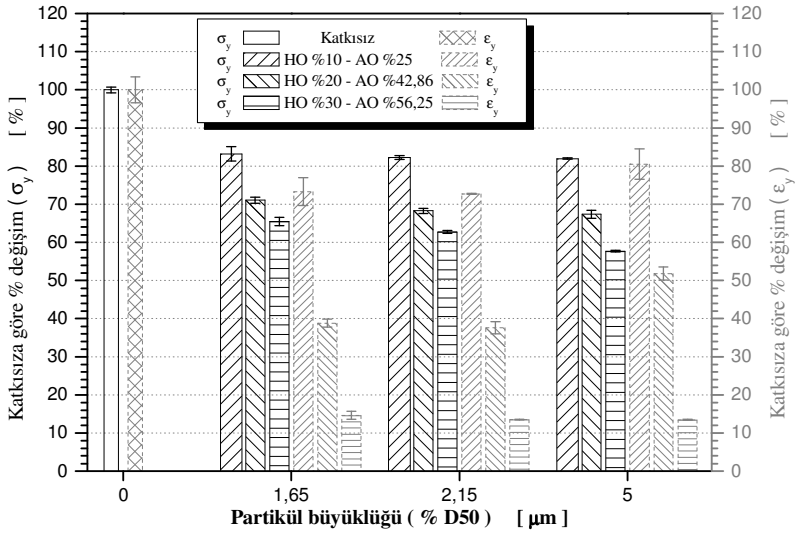
Mikromineral şirketinden alınan üç farklı ortalama partikül boyutundaki $CaCO_3$ mineral dolgularının farklı oranlarda ilave PPB5015 hammadde karışımlarının çekme özelliklerindeki değişimler sırasıyla aşağıdaki grafiklerde gösterilmiştir.




Şekil 4.10: PPB5015' in elastisite modülünün partikül büyüklüğüne göre değişimi

Şekil 4.10' da ortalama partikül büyüklüğüne bağlı olarak elastisite modüllerinin değişimleri incelendiğinde tüm partikül boyutlarında katkısız PPB5015' e göre % elastisite modüllerinin yükseldiği görülmektedir. Hacimce % 20 katkı oranına kadar bu artışın 1,65 µm tane boyutunda diğerlerine nazaran fazla olduğu, % 30 hacimsel

oranda 5 μm tane boyutunun daha iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir. % elastisite modüllerinin bu şekilde değişimi yüksek hacim oranlarında yüklemelerde küçük tane boyutlarında topaklaşmalardaki artış ve mineralin hammadde içerisindeki dağılımının homojenize edilemeyişi gibi nedenlere bağlanabilir.



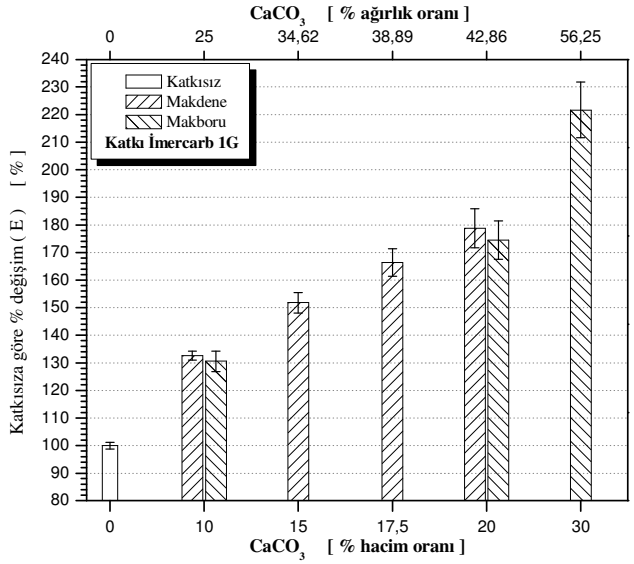

Şekil 4.11: PPB5015'in akma gerilmesi ve akma uzamasının partikül büyüklüğüne göre değişimi

Şekil 4. 11' de partikül boyutunun hacimce % 30 dolgu oranı hariç akma gerilmesi ($\sigma_y$) üzerine belirgin bir etki yapmadığı değişimlerin mineralin hacim oranındaki artıştan etkilendiği söylenebilir. Akma uzamasında ($\varepsilon_y$) ise 5 μm tane boyutunda genel olarak daha olumlu sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

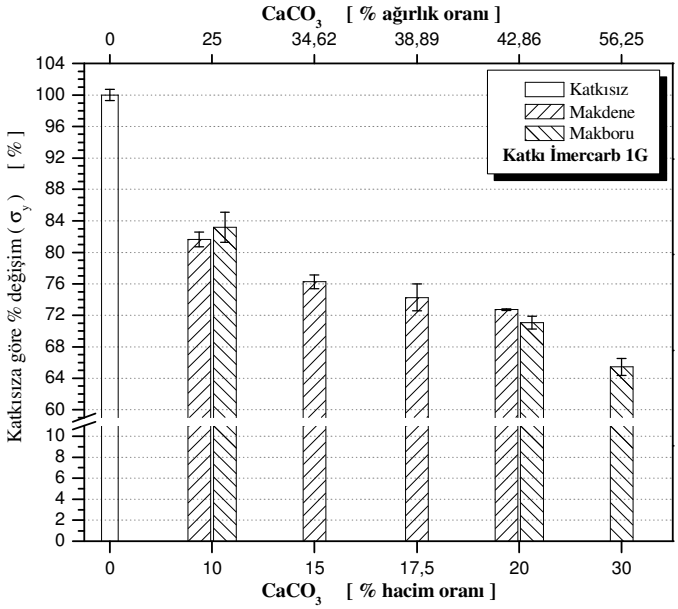
### 4.1.4. Farklı ekstrüzyon makinelerinde üretimin çekme özelliklerine etkisi

Literatürde proses koşullarının malzemenin kristalinitesi, morfolojisi ve son ürün özellikleri üzerine etkisinin olduğu geçmektedir (Karger, 1999). Farklı ekstrüzyon makinelerinde dolayısıyla farklı üretim şartlarında üretilen hammadde özelliklerinin değişimi aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.

Şekil 4.12' de görüldüğü gibi aynı hacim oranlarında ve aynı tip mineral içeren karışımlardan elde edilen numunelerin elastisite modülleri karşılaştırmasında % 10 ve % 20 hacim oranlarında iki farklı makinede üretilen hammaddelerden elde edilen numunelerin elastisite modüllerinin az % oranında da olsa etkilediği görülmektedir.

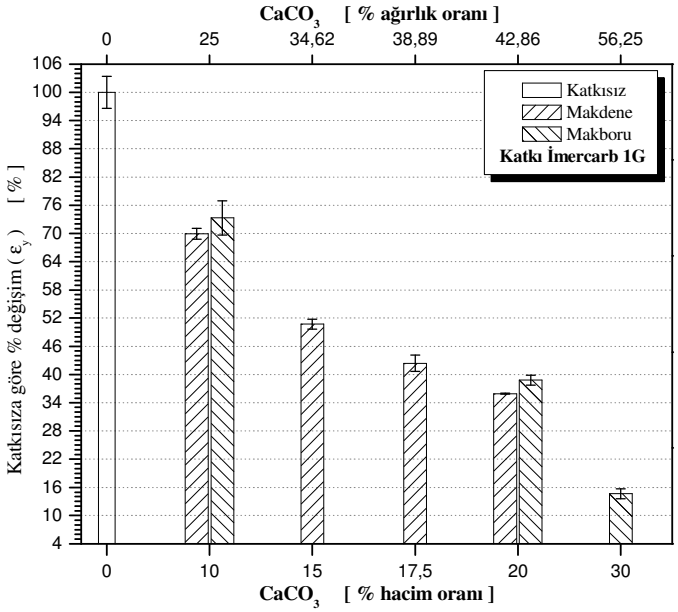



Şekil 4.12: Farklı makinelerde üretilen karışımlardan elde edilen numunelerin katkısız PPB5015' e göre elastisite modülü değişimi




Şekil 4.13: Farklı makinelerde üretilen karışımlardan elde edilen numunelerin akma uzamasının değişimi

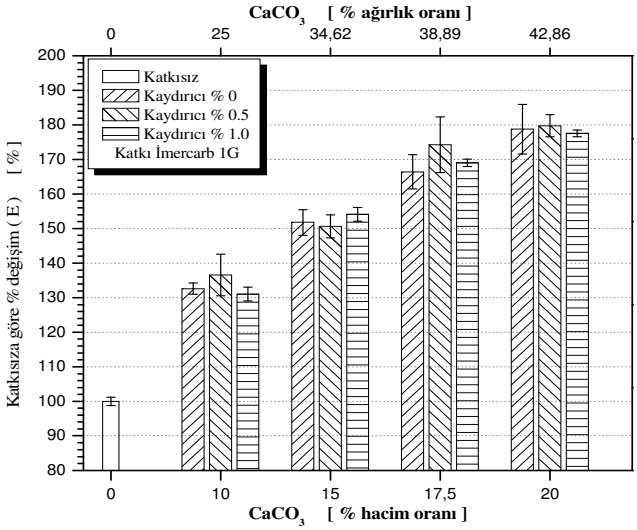
Şekil 4.13 ve 4.14' ün ortak yorumundan farklı makinelerde üretimin % 10 ve % 20 mineral dolgu içeriğinde akma gerilmesi ve uzamasını az da olsa etkilediği söylenebilir.




Şekil 4.14: Farklı makinelerde üretilen karışımlardan elde edilen numunelerin akma uzamasının değişimi

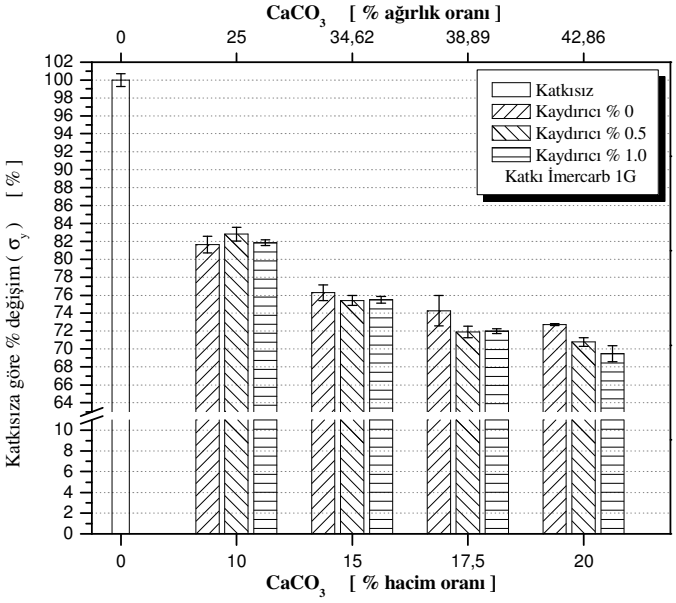
### 4.1.5. Kaydırıcı (kalsiyum sterat) ilave edilmesinin çekme özellikleri üzerine etkisi

Ekstrüzyon makinelerinin üretim esnasında çalışmasını kolaylaştırmak maksadı ile kaydırıcı kullanılmakta olup hammadde içerisine farklı bir kimyasal katılmasının özellikleri etkileyip etkilemediğini görmek adına kaydırıcı etkisi incelenmiştir.

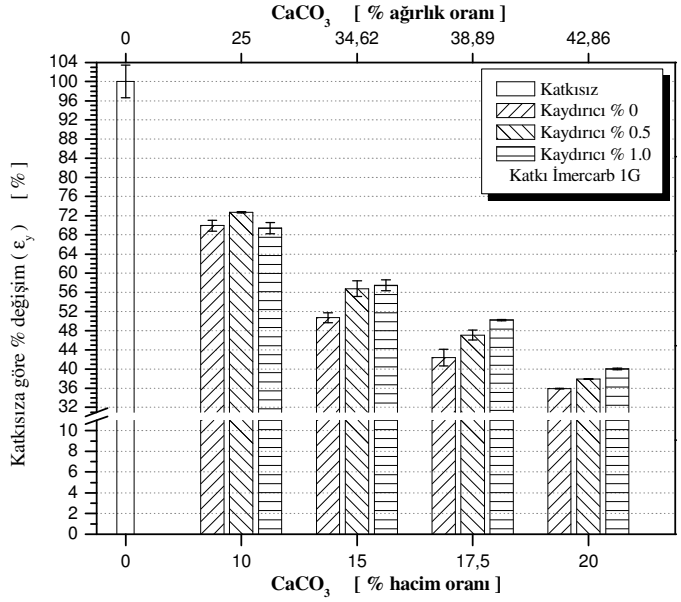



Şekil 4.15: Kaydırıcının Imercarb 1G katkılı PPB5015'in elastisite modülü üzerine etkisi

Şekil 4. 15' de kaydırıcının % 10 ve % 17,5 hacimce dolgu oranlarında elastisite modülü değişimi üzerine etkisinin olduğu görülmektedir. Diğer hacim oranlarında ise kaydırıcının kayda değer bir etkisinin olmadığı söylenebilir.




Şekil 4.16: Kaydırıcının Imercarb 1G katkılı PPB5015' in akma gerilmesine etkisi



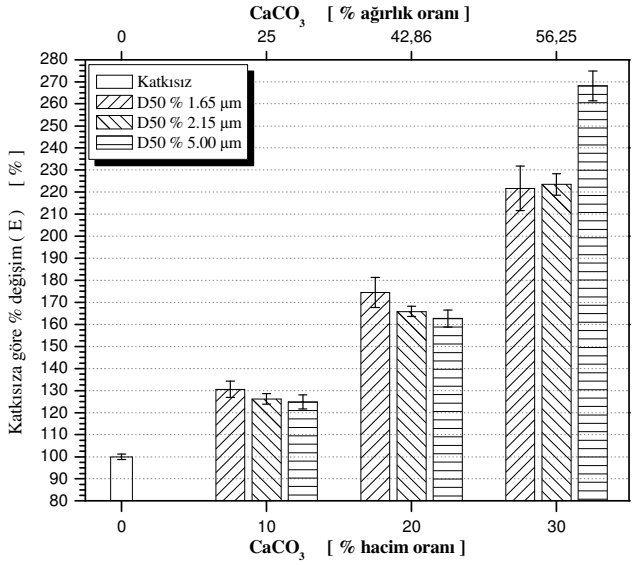

Şekil 4.17: Kaydırıcının Imercarb 1G katkılı PPB5015' in akma uzamasına etkisi

Şekil 4.16' da kaydırıcı oranı artışının hacimce dolgu oranının % 10 olması durumu hariç akma gerilmesini katkısız hammaddeye göre daha düşük % değerlere düşürdüğü tespit edilmiştir. Şekil 4.17' de akma uzaması % değişiminin katkısız hammaddeye göre daha düşük olmasına rağmen ağırlıkça kaydırıcı oranındaki artışa bağlı olarak hacimce aynı miktarlarda dolgu içeriğinde genel anlamda akma uzamasını arttırdığı görülmektedir.

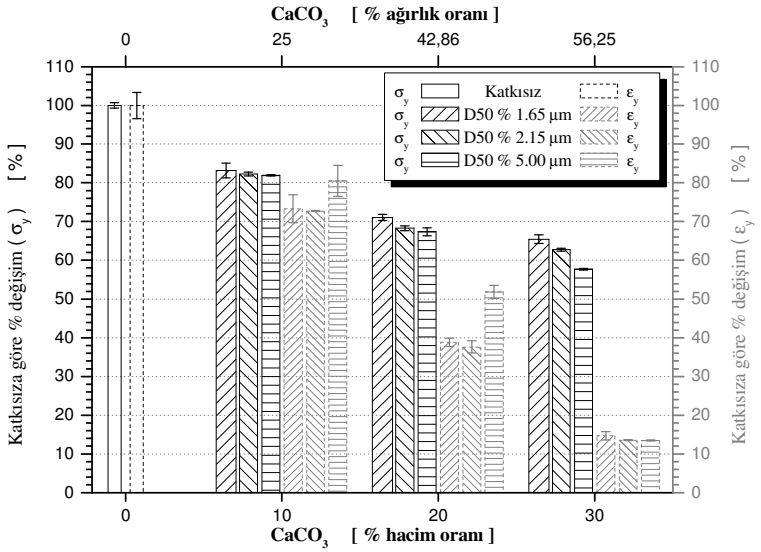
### 4.1.6. Boru üretilen hammadde karışımlarının çekme özelliklerinin incelenmesi

Boru üretimi için hazırlanan hacimce % 10, % 20, % 30 oranlarda Imercarb 1G, 2XG, 5G $CaCO_3$ mineral dolgulu PPB5015 hammadde karışımlarından elde edilen numunelerin çekme özelliklerindeki değişimler grafikler halinde aşağıda verilmiştir.

Şekil 4.18' de partikül boyutuna bağlı olarak elastisite modüllerinin değişimi gösterilmektedir. Hacimce %20 mineral dolgu oranına kadar 1,65 μm tane boyutuna sahip Imercarb 1G katkılı numunelerde daha yüksek olduğu hacimce % 30 dolgu oranında ise tane boyutu 5μm olan dolguların daha elastisite modülü üzerine daha iyi etki yaptığı tespit edilmiştir.




Şekil 4.18: PPB5015' in boru üretimi için hazırlanan karışımlarından elde edilen numunelerin elastisite modüllerindeki değişim




Şekil 4.19: PPB 5015' in boru üretimi için hazırlanan karışımlarından elde edilen numunelerin akma gerilmesi ve uzamalarındaki değişim

Şekil 4.19' da katkılandırılmış hammaddenin akma gerilmeleri ve uzamalarının katkısız hammaddeye göre daha düşük değerlerde olduğu ve mineralin hacimsel oran artışına bağlı olarak daha düşük değerlere gerilediği söylenebilir. Mineraller açısından bakıldığında 1,65 µm ortalama tane boyutuna sahip $CaCO_3$ katkılı hammaddelerin akma gerilmelerinin daha iyi olduğu akma uzamalarının ise 5 µm ortalama tane boyutuna sahip $CaCO_3$ katkılı hammaddelerde genel anlamda daha yüksek yüzdelerde olduğu tespit edilmiştir.

### 4.1.7. Çekme deneyleri sonuçlarının genel yorumu

Yapılan çekme deneylerinde dolgunun partikül boyutu ve hammadde içerisindeki dağılımının çekme özellikler üzerinde etkili olduğu gözlemlenmiştir. Nitekim partikül boyutu küçüldükçe çekme özelliklerinin olumlu yönde etkilendiği fakat artan dolgu oranının küçük partikül boyutlarında özellikleri olumsuz etkilediği gözlemlenmiştir. Bunun nedeni olarak küçük $CaCO_3$ partikül boyutlarında karışımlardaki partikül partikül etkileşimlerinin artmasına bağlı topaklaşmaların oluşması gösterilebilir. Bu durum literatürde de geçen partikül büyüklüğünün

özellikler üzerine etkisinin var olduğu, optimum partikül büyüklüğünün mekanik özellikler üzerinde etkisi olduğu ve dikkate alınması gereken bir özellik olduğu kanısı ile de örtüşmektedir (Marisa ve diğ. 2005, Leong ve diğ. 2004, Chan ve diğ. 2002, Chuah ve diğ. 2000, Karger 1999, Gachter ve Müller, 1990).

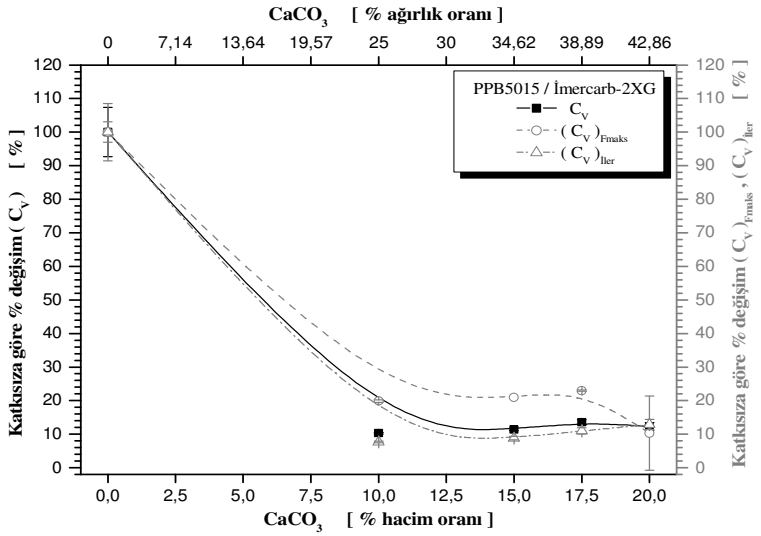
Literatürde de geçen partikül dolguların ilave edilmesinin rijitliği artırdığı yönündeki bilgiye dayanarak (Chacko, 1982, Şahin ve Yayla 2005), $CaCO_3$ mineral dolgusunun ilave edilmesinin hammaddenin elastisite modülü üzerine arttırıcı etki yaptığı gözlenmiştir. Akma gerilmesi ve uzamaları ile kopma gerilmesinde katkısız hammaddeye göre düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Kopma uzamasında ise düşük hacim oranlarında mineral dolgu ilave dilmesi durumunda katkısız hammaddeye göre artış olmakla birlikte dolgu oranındaki artışa bağlı olarak kopma uzaması % değerlerinin düşüş gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durum yüksek oranda mineral dolgu yüklenmesine bağlı olarak topaklaşmaların oluşması ve hammadde ile dolgu arasındaki etkileşimin azalmasına bağlanabilir.

### 4.2. Charpy Çentik Darbe Deneylerinin Sonuçları

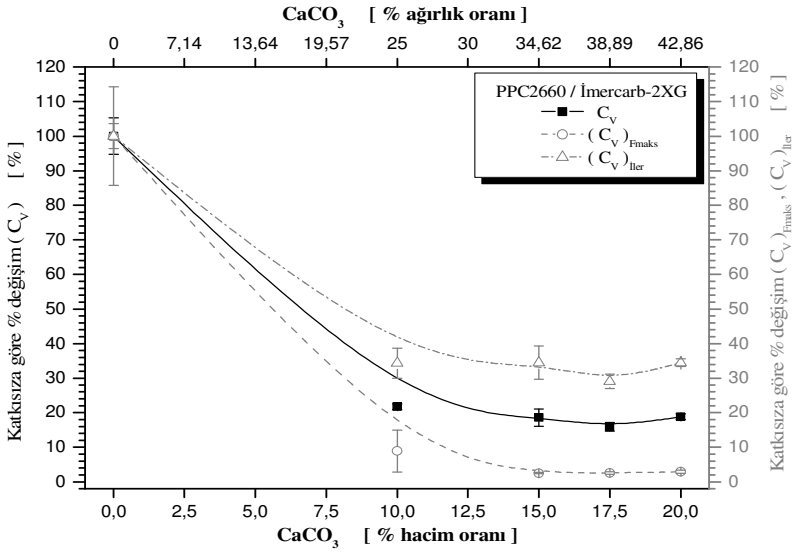
Charpy darbe deneyi sonrası kırılma şekilleri ve kırılma yüzeylerinin makro ölçekli resimleri karşılaştırmalı olarak Ek-B içerisinde gösterilmekte olup çekme deneyinde bahsedilen prensipler doğrultusunda yapılan Charpy çentik darbe deneyleri sonuçları ile elde edilen grafikler aşağıda sırası ile verilmiştir.

#### 4.2.1. Hammaddelerin kıyaslanması

Ticari kodu PPC2660 olan polipropilen heterofazlı kopolimerin (PPC) ve ticari kodu PPB5015 olan polipropilen blok kopolimerin (PPB) farklı hacim oranlarında ortalama partikül boyutu (D50) 2,15 μm ve ticari ismi İmercarb 2XG olan $CaCO_3$ mineral dolgusuna bağlı olarak Charpy darbe özelliklerinin değişimi Şekil 4.20 a ve b' de verilmiştir.




**a)** PPB5015 ve katkılı karışımlarının Charpy darbe özelliklerinin kendi içerisinde değişimi



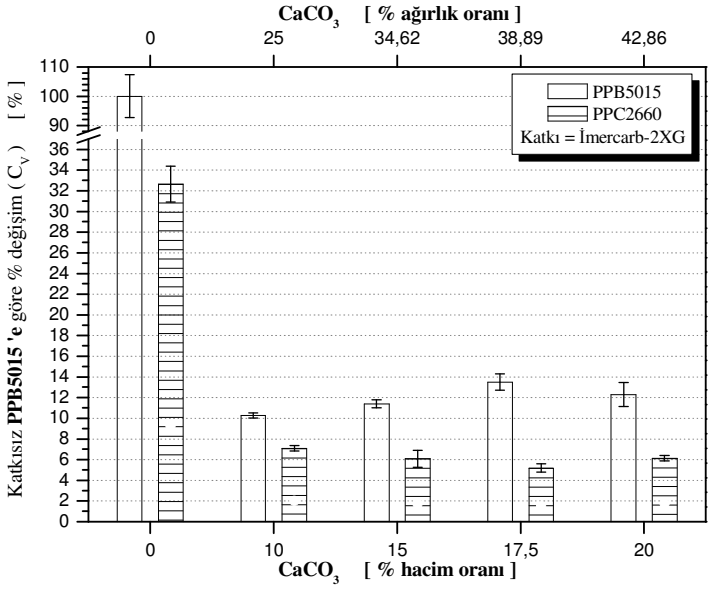

**b)** PPC2660 ve katkılı karışımlarının Charpy darbe özelliklerinin kendi içerisinde değişimi

Şekil 4.20: Hammaddelerin Charpy çentik darbe özelliklerinin kendi içerisindeki değişimleri

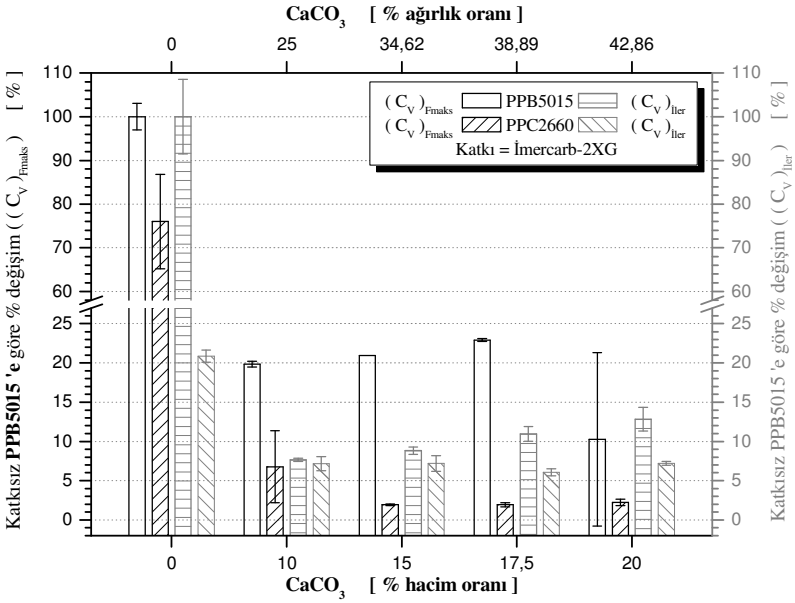
Şekil 4.20 a ve b incelendiğinde hammaddelerin darbe dayanımlarının hacimce farklı $CaCO_3$ mineral dolgu oranlarındaki artışa bağlı olarak katkısız hammaddelere göre kısmen aynı yüzde oranlarda düşüş gösterdiği tespit edilmiştir.

Şekil 4.21 a ve b' de görüldüğü üzere darbe dayanımı, maksimum çatlak başlatma enerjisi ve çatlak ilerleme direncinin PPB5015 ve katkılı karışımlarında PPC2660 hammaddesi ve karışımlarından daha yüksek yüzdelerde olduğu tespit edilmiştir.

Bu sonuca dayanarak boru üretimi için hammadde olarak PPB5015' in seçilmesine karar verilmiştir.




**a)** PPB5015' e göre Charpy çentik darbe dayanımının değişimi

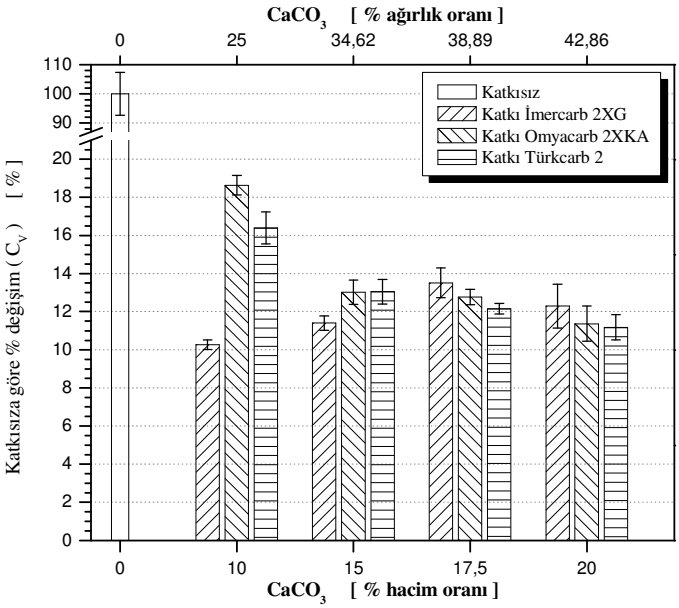



**b)** PPB5015' e göre maksimum çatlak başlatma ve çatlak ilerletme enerjisi değişimi

Şekil 4.21: PPB5015 ile PPC2660' ın Imercarb 2XG ile hazırlanan karışımlarının Charpy çentik darbe özelliklerinin değişimi

### 4.2.2. Minerallerin kıyaslanması

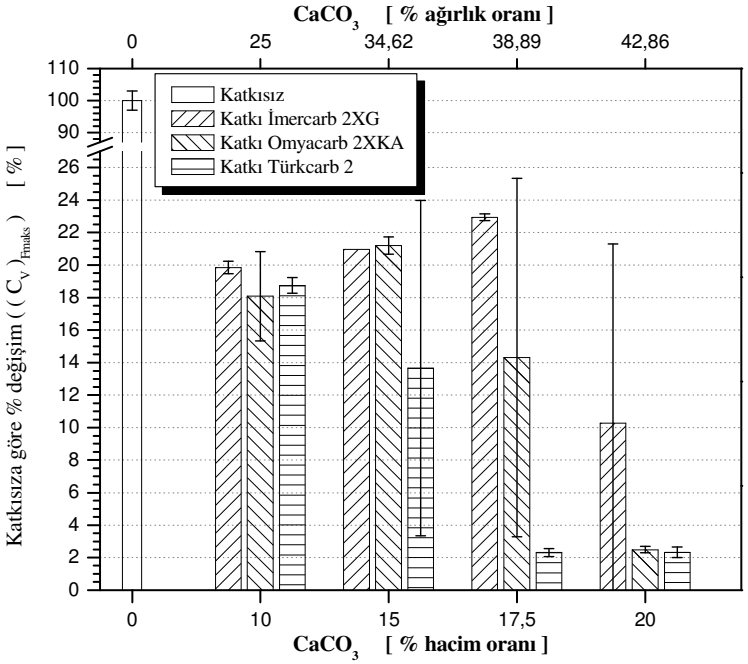
Farklı üç üreticiden temin edilen yaklaşık olarak ortalama partikül boyutları aynı olan İmercarb 2XG, Omyacarb 2X-KA ve Turkcarb 2 ticari isimli $CaCO_3$ minerallerinin ayrı ayrı mineral dolgu maddesi miktarına bağlı olarak PPB 5015 boru hammaddesi ile karışımlarının Charpy darbe özelliklerinin değişimi sırası ile aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.



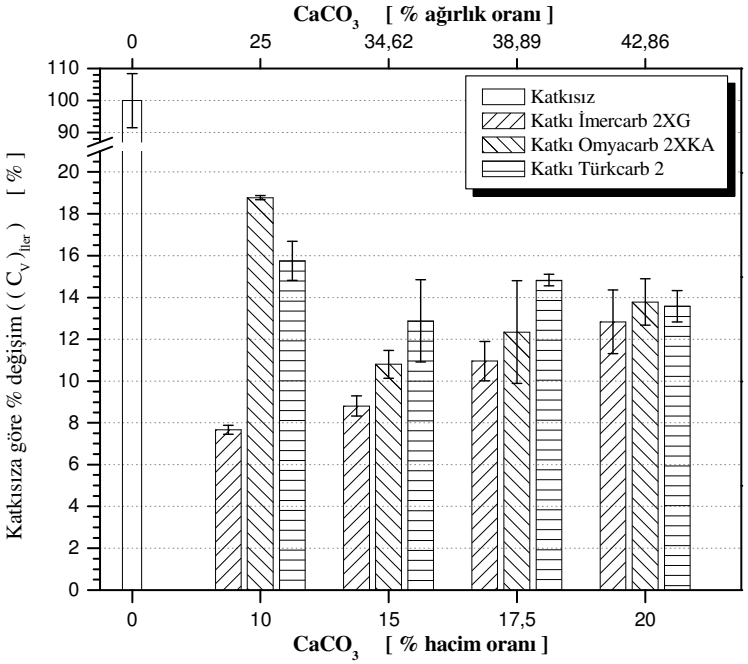

Şekil 4.22: PPB5015' in farklı mineraller ile yapılan karışımlarında minerallerin Charpy çentik darbe dayanımı üzerine etkisi

Şekil 4.22' de Charpy darbe dayanımının hacimce %10 katkı oranında Omyacarb 2X-KA karışımlarında diğerlerine göre daha yüksek olduğu hacimce katkı oranının %17,5 ve % 20' e yükselmesi durumunda ise Imercarb 2XG karışımlarda daha yüksek olduğu söylenebilir.

Şekil 4.23' te Charpy çatlak başlatma enerjisinin genel anlamda Imercarb 2XG ile yapılan karışımlarında hacim oranındaki artışa bağlı olarak daha olumlu sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.



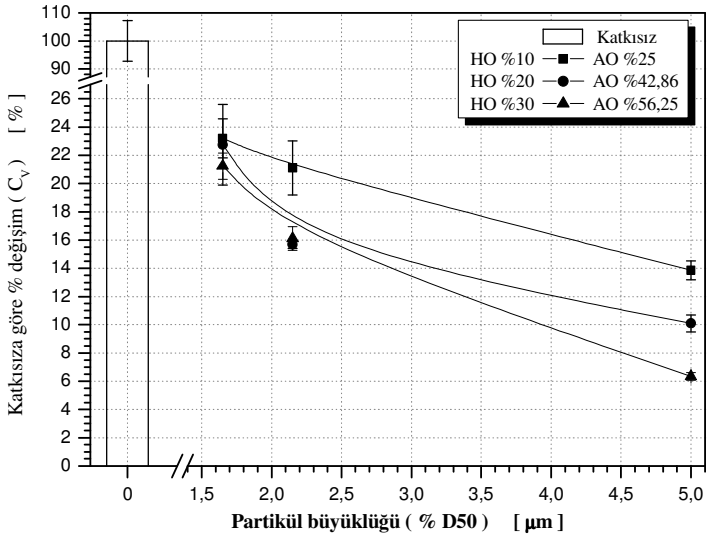

Şekil 4.23: PPB5015' in farklı mineraller ile yapılan karışımlarında minerallerin Charpy çatlak başlatma enerjisi üzerine etkisi




Şekil 4.24: PPB5015' in farklı mineraller ile yapılan karışımlarında minerallerin çatlak ilerletme enerjisi üzerine etkisi

Şekil 4.24' te minerallerin PPB5015 hammaddesinin Charpy çatlak ilerletme enerjisi üzerine etkisi gösterilmekte olup mineral katkı oranına bağlı olarak değişimin var olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlara bağlı olarak karışımlarda Mikromineral şirketinden alınan $CaCO_3$ mineralinin kullanılmasına karar verilmiştir.

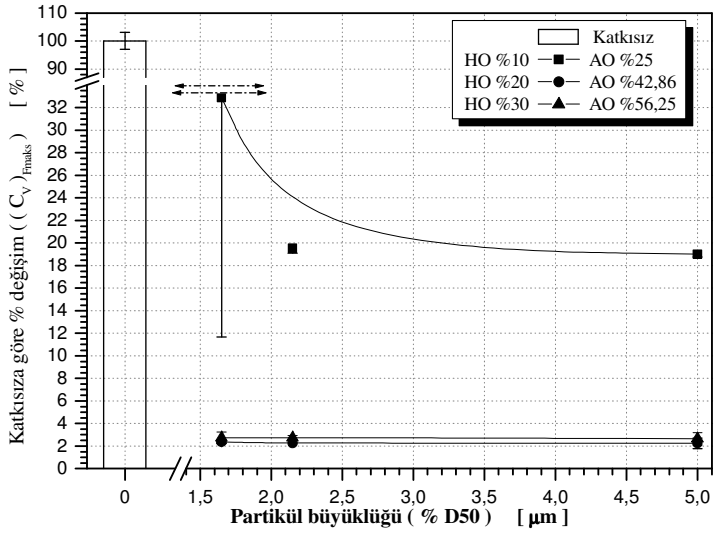
### 4.2.3. Mineral tane boyutunun Charpy çentik darbe özellikleri üzerine etkileri



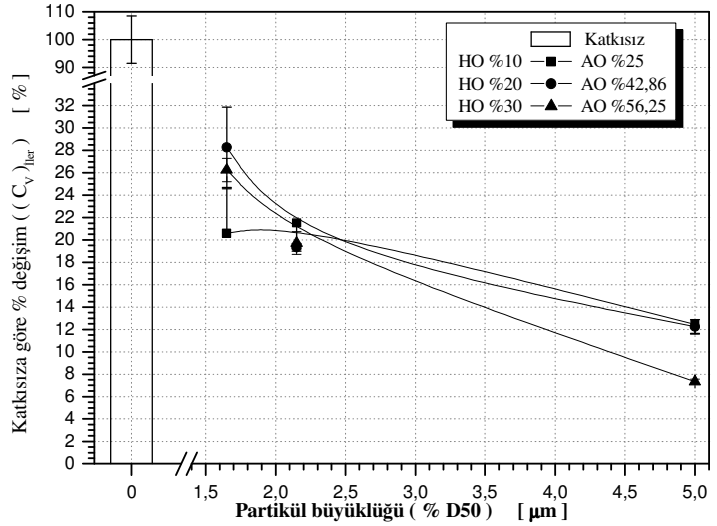

Şekil 4.25: Farklı tane boyutuna sahip Imercarb $CaCO_3$ katkılı PPB5015 karışımlarında çentik darbe dayanımının katkısıza göre değişimi

Şekil 4.25' de hacimce aynı oranda dolgu ilave edildiğinde mineral tane boyutunda artışa bağlı olarak çentik darbe dayanımının düştüğü görülmektedir.

Şekil 4.26' da ise Charpy çatlak başlatma enerjisinin hacimce % 10 oranından daha yüksek oranlarda daha düşük % değerlere düştüğü görülmektedir. % 10 hacim oranında tane boyutundaki artışın çatlak başlatma enerjisini azalttığı %20 ve % 30 hacim oranında ise kayda değer bir değişimin olmadığı saptanmıştır.



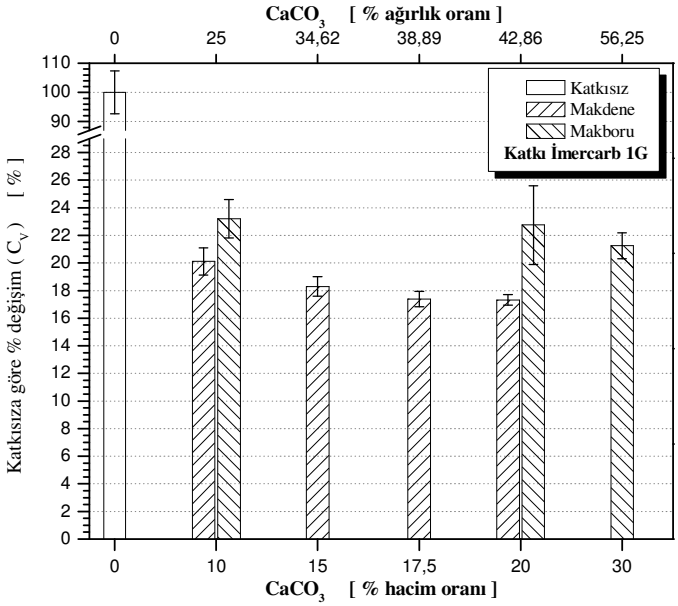

Şekil 4.26: Farklı tane boyutuna sahip Imercarb $CaCO_3$ katkılı PPB5015 karışımlarında Charpy çatlak başlatma enerjisinin katkısıza göre değişimi



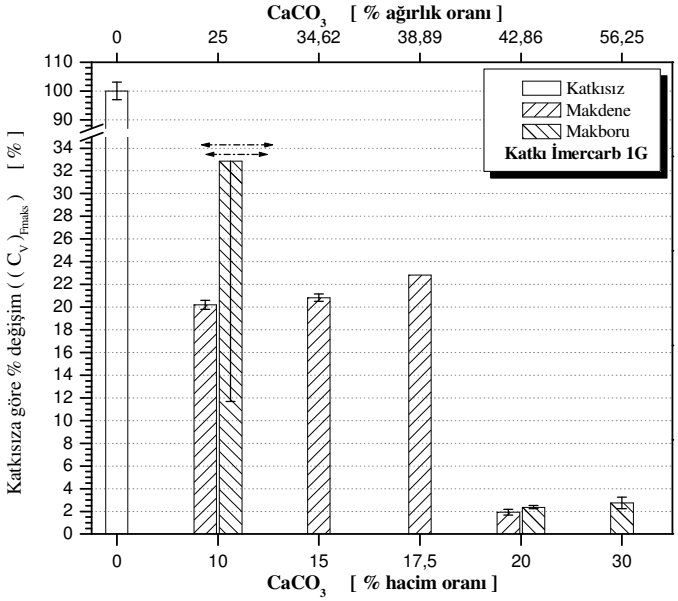

Şekil 4.27: Farklı tane boyutuna sahip Imercarb $CaCO_3$ katkılı PPB5015 karışımlarında çatlak ilerleme enerjisinin katkısıza göre değişimi

Şekil 4. 27' de Charpy çatlak ilerletme enerjisinin hacimce aynı oranda $CaCO_3$ ilave edildiğinde katkısız hammaddeye göre % olarak düşüş olmakla birlikte küçük partikül boyutunda olumlu yönde etkilendiği tane boyutundaki artışa bağlı olarak çatlak ilerleme direncinde düşüş olduğu görülmektedir.

### 4.2.4. Farklı makinelerde üretimin Charpy çentik darbe özellikleri üzerine etkileri

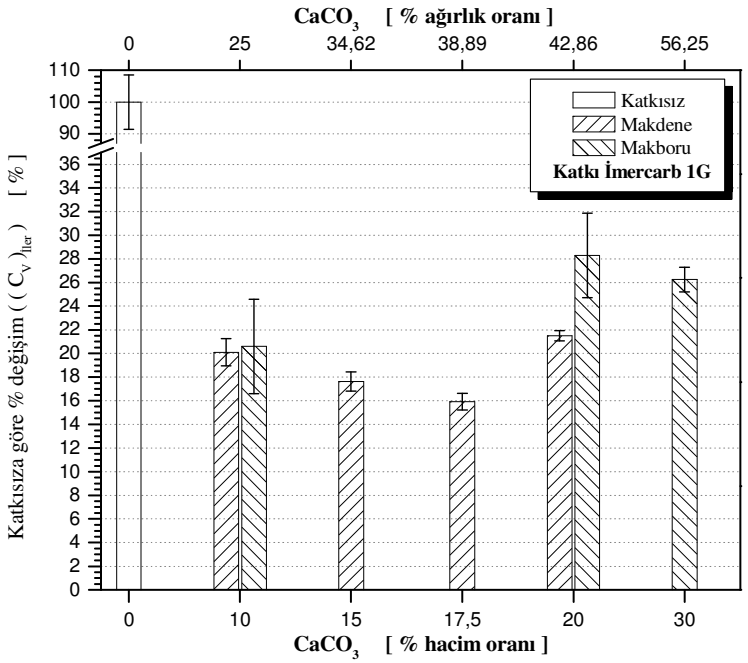



Şekil 4.28: Farklı makinelerde üretilen karışımlardan elde edilen numunelerin katkısız PPB5015' e göre Charpy çentik darbe dayanımı değişimi




Şekil 4.29: Farklı makinelerde üretilen karışımlardan elde edilen numunelerin katkısız PPB5015' e göre Charpy çatlak başlatma enerjisinin değişimi

Şekil 4.28 ve 4.29' da farklı makinelerde üretilen aynı hammadde ve $CaCO_3$ mineral dolguları ile yapılan karışımlardan elde edilmiş numunelerin Charpy darbe dayanımı ve çatlak başlatma enerjilerinin değişimleri görülmektedir. Şekil 4.28' de darbe dayanımının aynı mineral dolgu hacim oranlarında boru hammaddelerinin üretildiği ekstruderde (Makboru' da) hazırlanmış harmanlardan elde edilen numunelerde daha olumlu sonuç verdiği görülmektedir. Şekil 4.29' da ise Charpy çatlak başlatma enerjisi üzerine bir önceki yoruma benzer şekilde Makboru' da üretilen harmanlardan elde edilen numunelerde daha olumlu sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

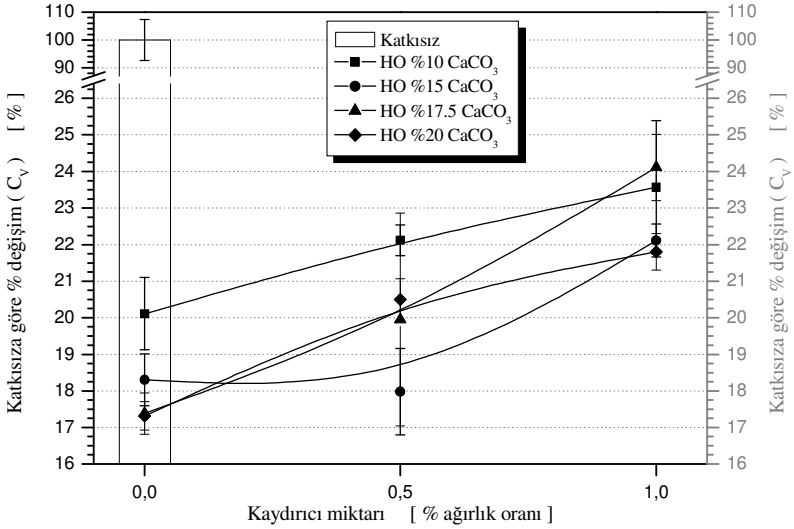



Şekil 4.30: Farklı makinelerde üretilen karışımlardan elde edilen numunelerin katkısız PPB5015' e göre çatlak ilerletme enerjisinin değişimi

Şekil 4.30' daki grafikte çatlak ilerleme direnci üzerine Makboru' da üretimin aynı hacimce dolgu oranlarında daha olumlu sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

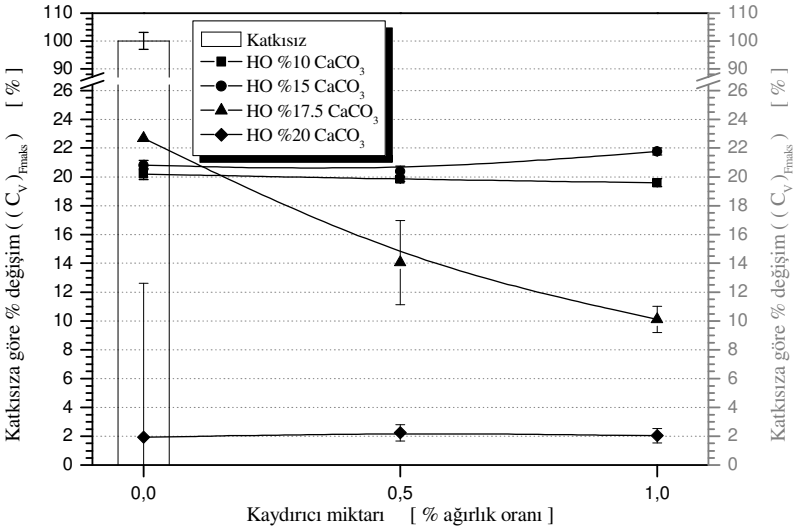
Sonuç boru hammaddelerinin farklı ekstrüzyon makinelerinde üretilmesinin Charpy darbe özellikleri üzerine etkisinin var olduğu tespit edilmiştir.

### 4.2.5. Kaydırıcı (kalsiyum sterat) ilave edilmesinin Charpy çentik darbe özellikleri üzerine etkisi



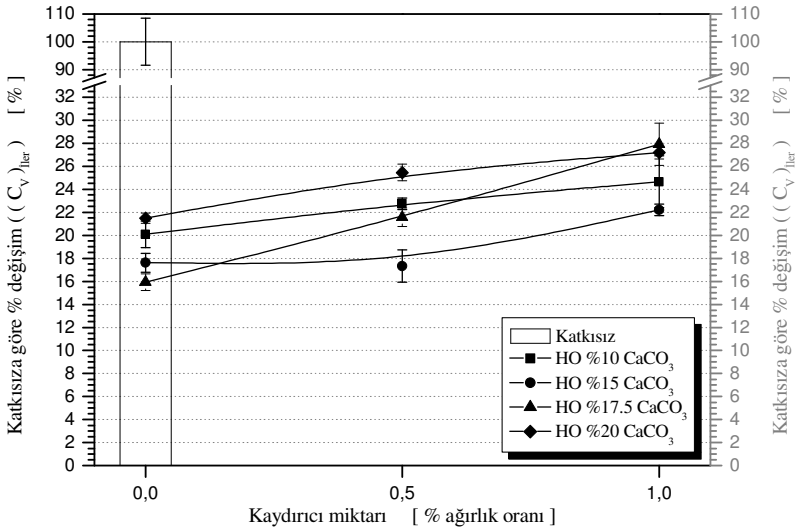

Şekil 4.31: Kaydırıcının Charpy çentik darbe dayanımı üzerine etkisi

Şekil 4.31' de artan ağırlıkça kaydırıcı oranındaki artışa bağlı olarak PPB5015-$CaCO_3$ karışımlarının Charpy darbe dayanımının olumlu yönde etkilendiği görülmektedir.




Şekil 4.32: Kaydırıcının Charpy çatlak başlatma enerjisi üzerine etkisi

Şekil 4.32' de %10 ve % 15 ve %20 hacimce $CaCO_3$ dolgu oranlarında Charpy çatlak başlatma enerjisinin ağırlıkça kaydırıcı oranı artışından etkilenmediği hacimce %17,5 dolgu oranında ise ağırlıkça artan kaydırıcı oranına bağlı olarak düşüş gösterdiği tespit edilmiştir.

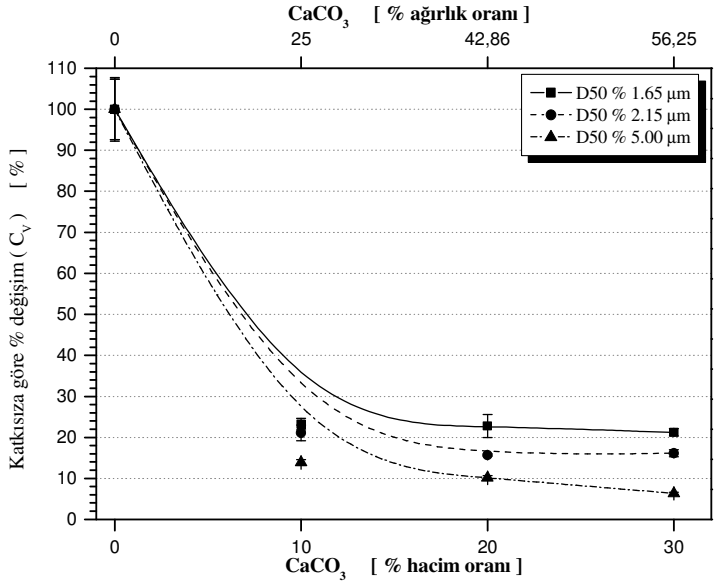



Şekil 4.33: Kaydırıcının çatlak ilerletme enerjisi üzerine etkisi

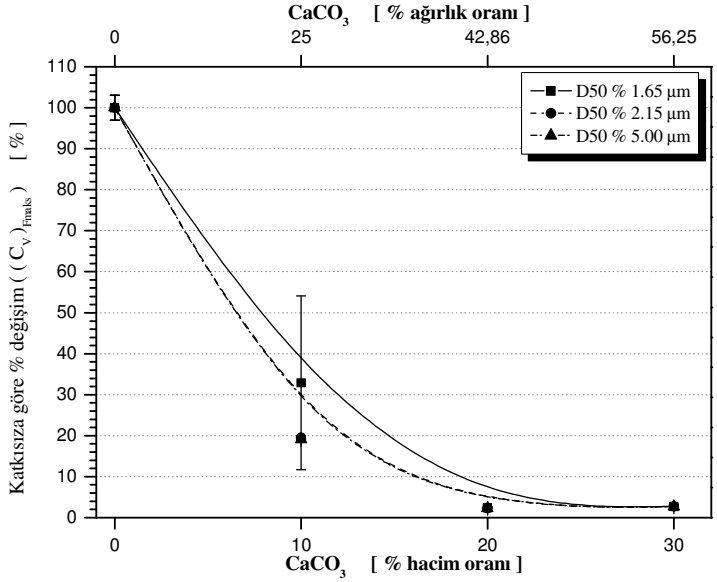
Şekil 4.33' te hacimce aynı oranda dolgu ilave edildiğinde ağırlıkça kaydırıcı miktarındaki artışa bağlı olarak çatlak ilerleme direncinde genel olarak artışa neden olduğu görülmektedir.

### 4.2.6. Boru üretilen hammaddelerin Charpy çentik darbe özelliklerinin incelenmesi

Şekil 4.34' te PPB5015 ile Imercarb 1G, 2XG, 5G minerallerinin farklı hacim oranlarında katkılandırılması ile hazırlanan karışımlardan elde edilen numunelerin çentik darbe dayanımlarının önceki yapılan yorumlara benzer şekilde artan dolgu oranına bağlı olarak katkısız hammaddeye göre düşüş gösterdiği görülmektedir. Mineral tane boyutu açısından değerlendirme yapıldığında ise küçük tane boyutunun darbe dayanımının diğerlerine göre daha iyi olduğu tane boyutu arttıkça daha düşük % değerlerine gerilediği gözlemlenmiştir.

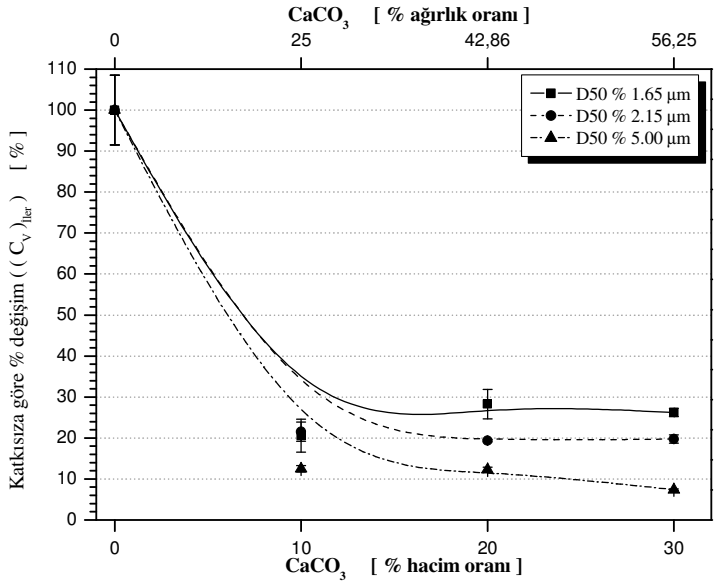



Şekil 4.34: Boru üretimi için hazırlanan hammaddelerden elde edilen numunelerin Charpy çentik darbe dayanımlarının değişimi




Şekil 4.35: Boru üretimi için hazırlanan hammaddelerden elde edilen numunelerin Charpy çatlak başlatma enerjilerinin değişimi

Şekil 4.35 ve 4.36' da bir önceki sonuca benzer şekilde tane boyutu küçüldükçe Charpy çatlak başlatma ve çatlak ilerletme enerjilerinin daha olumlu etkilendiği sonucu görülmektedir.

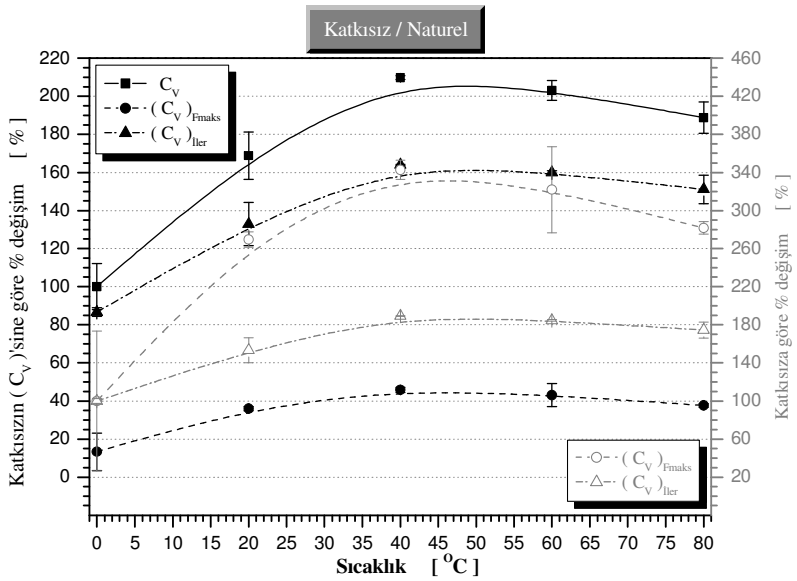



Şekil 4.36: Boru üretimi için hazırlanan hammaddelerden elde edilen numunelerin çatlak ilerletme enerjilerinin değişimi

### 4.2.7. Farklı ortam sıcaklıklarında yapılan Charpy deneylerinin sonuçları

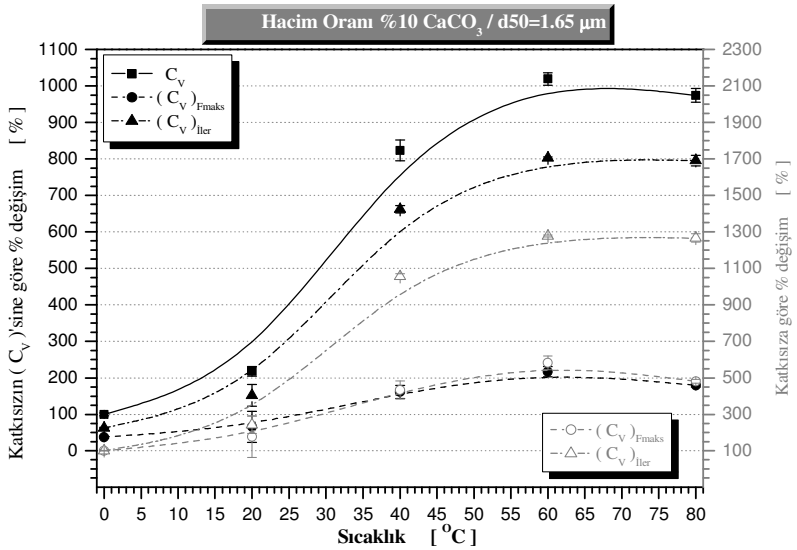
Farklı ortam sıcaklıklarında yapılan Charpy darbe deneyi sonuçlarına göre çizilen grafikler aşağıdaki gibi olup kırılma yüzeylerinin resimleri EK:B-4 içerisinde verilmiştir. Optimum deney koşullarının elde edilmesi için yapılan ön denemeler sonucu $100^{o}$ açı ve 2,72 m/s hızın deneylerin tümünde kullanılmasına karar verilmiştir buna bağlı olarak 60 $^{o}$C' nin üzerindeki sıcaklıklarda koçun enerjisinin yetmemiş olmasından dolayı Charpy darbe dayanımında düşüş gözlemlenmiştir.

Şekil 4.37' de ortam sıcaklığının yükselmesi ile malzeme yapısının sünekleşmesinden dolayı kırılma enerjisinde bir artışın olduğu ancak 60 $^{o}$C' nin üzerindeki azalmanın kırma enerjisinin yetmemesinden kaynaklandığı tespit edilmiştir.

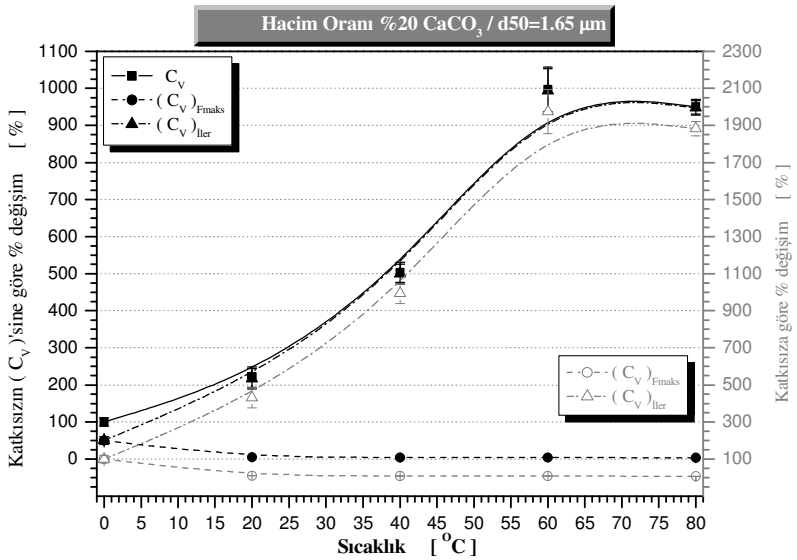



Şekil 4.37: Katkısız PPB5015' in farklı sıcaklıklardaki Charpy darbe özelliklerinin değişimi

Şekil 4.38' de PPB5015 hammaddesine hacimce %10 oranında $CaCO_3$ mineral dolgusunun ilave edilmesi durumunda 60 $^oC$ sıcaklığa kadar darbe çentik darbe dayanımının arttığı görülmektedir. Grafikte çatlak ilerletme enerjisinin çatlak başlatma enerjisine göre daha yüksek değerlerde seyrettiği görülmektedir.

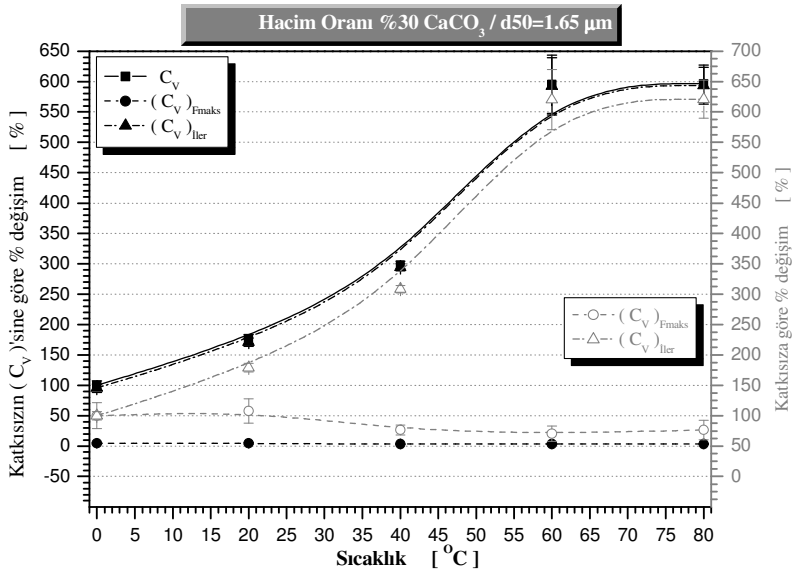



Şekil 4.38: Katkısız PPB5015' e göre hacimce % 10 katkılı PPB5015-$CaCO_3$ karışımlarının farklı sıcaklıklardaki Charpy darbe özelliklerinin değişimi



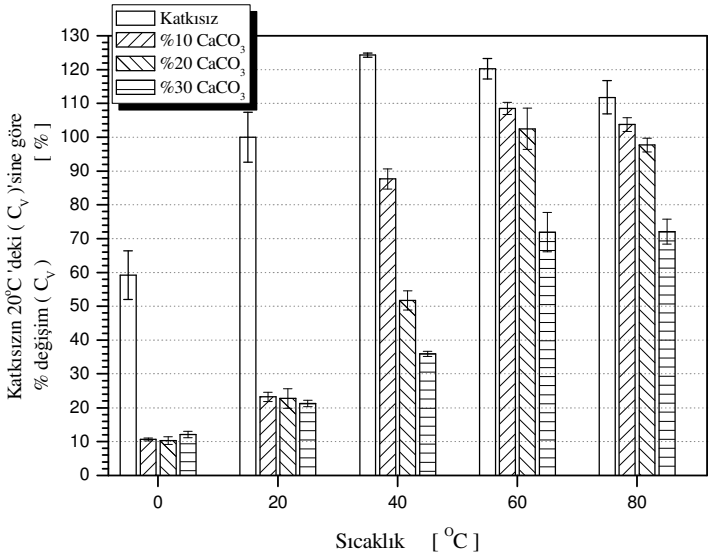

Şekil 4.39: Katkısız PPB5015' e göre hacimce % 20 katkılı PPB5015-$CaCO_3$ karışımlarının farklı sıcaklıklardaki Charpy darbe özelliklerinin değişimi

Şekil 4.39' da darbe enerjisinin $CaCO_3$ oranındaki artışa bağlı olarak 60 $^oC$ sıcaklığa kadar arttığı bu sıcaklıktan sonra azaldığı görülmektedir. Çatlak başlatma enerjisinin ise mineral dolgu oranının artması dolayısı ile büyük oranda düştüğü çatlak ilerletme enerjisinin ise arttığı söylenebilir.




Şekil 4.40: Katkısız PPB5015' e göre hacimce % 30 katkılı PPB5015-$CaCO_3$ karışımlarının farklı sıcaklıklardaki Charpy darbe özelliklerinin değişimi

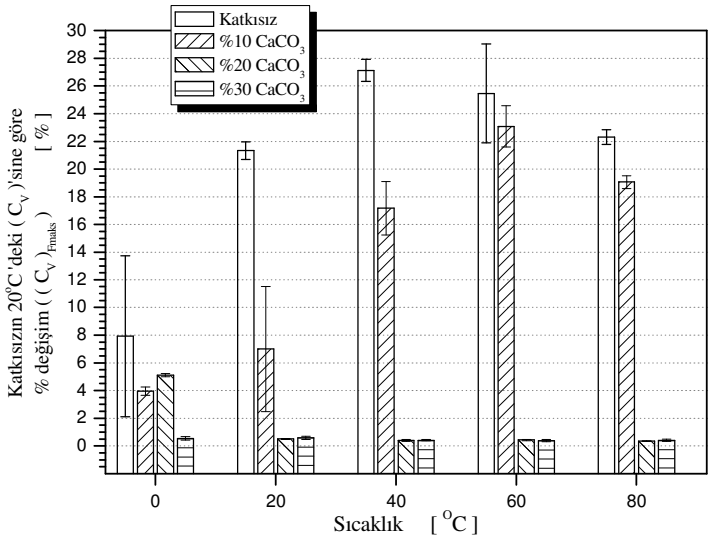
Şekil 4.40' ta hacimce katkı oranı % 30 olduğunda darbe dayanımının 60 $^{o}$C sıcaklığa kadar artış gösterdiği fakat bu artışın dolgu oranının artmasına bağlı olarak daha düşük yüzdelerde olduğu görülmektedir. Charpy çatlak başlatma enerjisinin düşmesine rağmen çatlak ilerletme enerjisinin gösterdiği artış çatlağın ilerlemesinin daha zorlaştığını göstermektedir.




Şekil 4.41: Farklı sıcaklıklarda hacimce farklı oranlarda dolgu içeren PPB5015-$CaCO_3$ karışımlarının darbe dayanımlarının değişimi

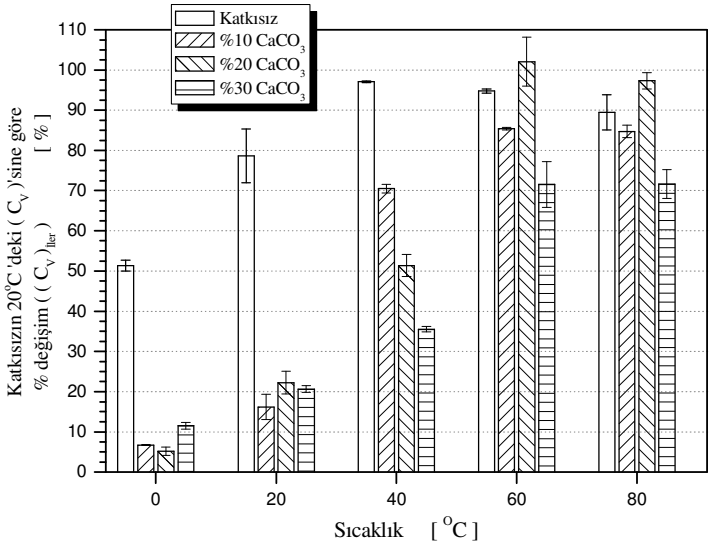
Şekil 4.41' den bütün sıcaklıklarda darbe dayanımlarının katkısıza göre düşük olduğu ve artan sıcaklığa bağlı olarak katkısız ve katkılı malzemenin darbe dayanımlarının 60 $^{o}$C sıcaklığa kadar artığı görülmektedir. Normal şartlarda sıcaklık artışına bağlı olarak darbe dayanımının sürekli olarak artması gerekirken 60 $^{o}$C sıcaklığın üzerinde düşüşün olmasının sebebi uygulanan deney şartları nedeni ile darbe enerjisinin düşük yetersiz kalmasıdır.

Şekil 4.42' de 20 $^{o}$C sıcaklıktaki katkısız malzemenin darbe dayanımına göre katkısız ve katkılı malzemeleri çatlak başlatma enerjilerinin sıcaklığa bağlı değişiminin gösterildiği grafiğin yorumundan $(C_v)_{Fmaks}$ değerlerinin daha düşük olduğu söylenebilir. Hacimce dolgu oranının %10 olması durumunda genel olarak çatlak başlatma enerjilerinin %10 ve %20 hacim oranında dolgu içeren hammaddeye göre bütün sıcaklıklarda daha yüksek yüzdelerde olduğu görülmektedir.




Şekil 4.42: Farklı sıcaklıklarda hacimce farklı oranlarda dolgu içeren PPB5015-$CaCO_3$ karışımlarının Charpy çatlak başlatma enerjilerinin değişimi

Şekil 4.43' te ise çatlak ilerletme enerjilerinin 60 °C ve 80 °C sıcaklıklarda hacimce %20 oranında $CaCO_3$ içeren PPB5015 malzemesinde katkısız malzemenin darbe dayanımının da üzerine çıktığı görülmektedir. Sıcaklıktaki artışa bağlı olarak katkılı malzemelerin çatlak ilerletme enerjilerinin katkısız hammaddeninkine yaklaştığı söylenebilir.




Şekil 4.43: Farklı sıcaklıklarda ve hacimce farklı oranlarda dolgu içeren PPB5015-$CaCO_3$ karışımlarının çatlak ilerletme enerjilerinin değişimi

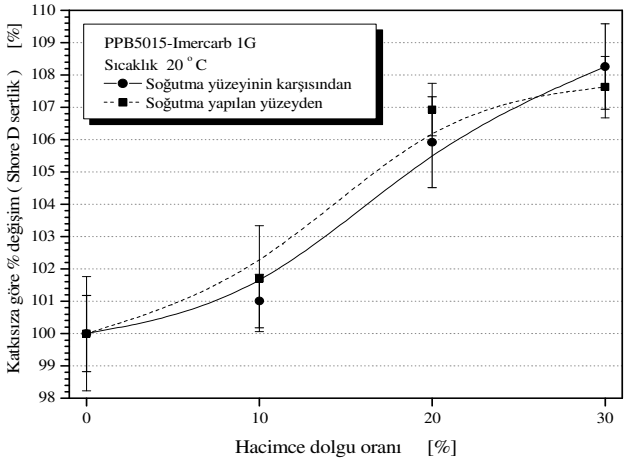
### 4.2.8. Charpy çentik darbe deneylerinin genel yorumu

Yapılan Charpy çentik darbe deneylerinde hammadde içerisine $CaCO_3$ dolgusunun ilave edilmesinin katkısız hammaddeye göre artan dolgu oranına bağlı olarak darbe dayanımını düşürdüğü tespit edilmiştir. Bu durum literatürde de geçmektedir (Zuiderduin ve diğ. 2003, Marisa ve diğ. 2005). Artan $CaCO_3$ mineral dolgu içeriğine bağlı olarak malzemenin gevrekleşmesi, malzeme içerisindeki dolgu dağılımın homojen olarak sağlanamaması, topaklaşmaların artması, hammadde ile dolgu etkileşiminin az olması gibi sebepler bu duruma neden olarak gösterilebilir. Artan dolgu miktarına bağlı olarak çatlak başlatma enerjilerinin düşmesine rağmen çatlak ilerletme enerjisinin artışı gaz ve su iletiminde kullanılan boru malzemeleri için olumlu bir sonuç olarak düşünülebilir. Borularda çatlak ilerletme enerjisinin yüksek olması çatlak olması durumunda çatlağın ilerlemeye fırsat bulamayacağı dolayısıyla gaz veya su sızıntısının az olacağı anlamına gelmektedir.

Farklı sıcaklıklarda yapılan Charpy deneylerinde malzemenin gevrek sünek geçiş sıcaklığının belirlenememesi dolayısıyla deneylerin daha düşük sıcaklıklarda tekrar edilmesi gerekliliği tespit edilmiştir. Farklı ortam sıcaklıklarında yapılan deneylerde malzeme darbe dayanımının 60 $^oC$ sıcaklığa kadar yükselmesi daha sonra düşüş eğilimi içerisinde olması teorik olarak doğru değildir. Bunda optimum deney şartlarının elde edilmesi için yapılan ön deneylerle belirlenen darbe açısı ve hızının etkili olduğu düşünülmüştür.

## 4.3. Shore D Sertlik Deneyi

Katkısız PPB5015' e göre %10, %20, %30 hacim oranlarında katkılandırılmış PPB5015-$CaCO_3$ karışımlarından elde edilen çekme numuneleri üzerinden alınan sertlik ölçüm değerlerine göre elde edilen grafik aşağıdaki gibidir.



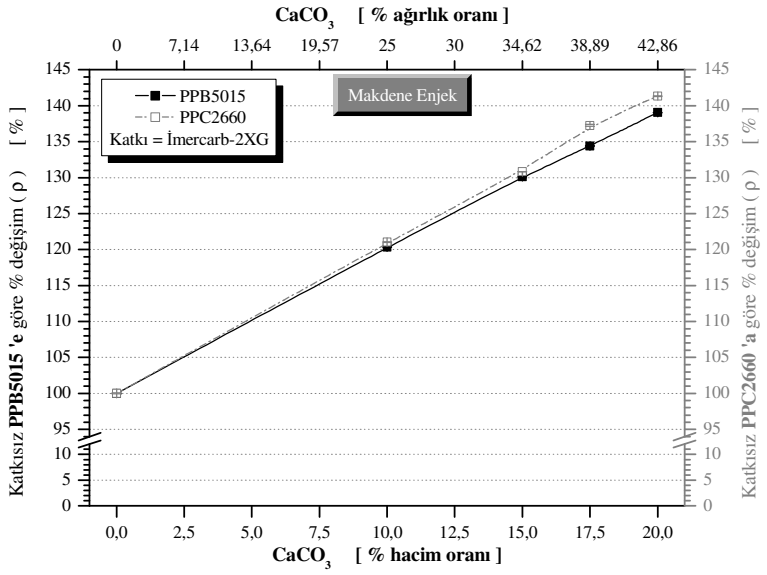

Şekil 4.44: PPB5015 hammaddesi ile üretilen numuneler üzerinde ölçülen Shore D sertlik değerlerinin $CaCO_3$ oranına bağlı olarak değişimi

Yapılan sertlik ölçümleri değerleri ile elde edilen şekil 4.44' teki grafikten de görüleceği üzere artan hacimce dolgu oranına bağlı olarak, çekme deneylerindeki elastisite modüllerinin dolayısıyla rijitliğin artmasına paralel bir şekilde, malzeme sertliğinin arttığı tespit edilmiştir.

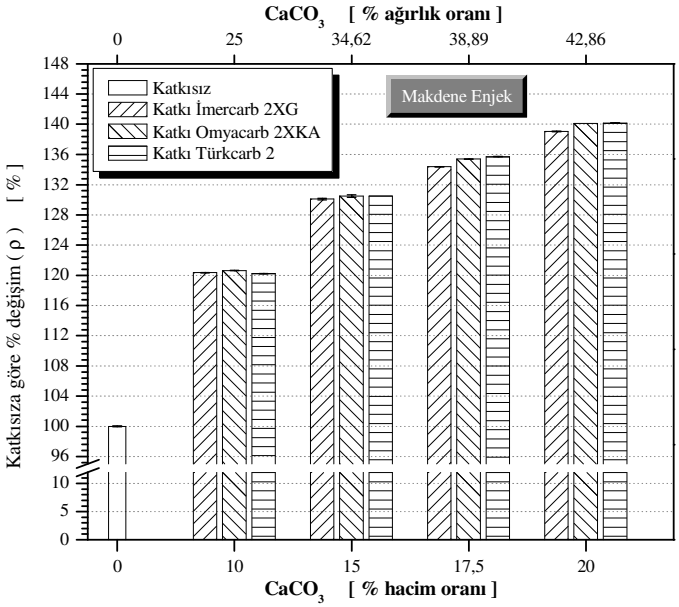
## 4.4. Yoğunluk Deneyleri

Yapılan yoğunluk deneylerinde elde edilen sonuçlara göre hammaddelerin kıyaslanması, minerallerin kıyaslanması, kaydırıcı ilave edilmesinin yoğunluğa etkisi, farklı makinelerde üretimin etkisi, granül haldeki harmanların yoğunlukları, üretilen borulardan alınan numunelerin yoğunluklarının karşılaştırmalı olarak aşağıda grafikler halinde gösterilmiştir.

Şekil 4.45' de farklı hammaddelerin aynı $CaCO_3$ mineral dolgusu ile katkılandırılması sonucu yoğunluklar artan hacim oranına göre artış göstermiştir. Yoğunluktaki değişim her iki hammadde için de yaklaşık olarak aynı oranda olmaktadır.

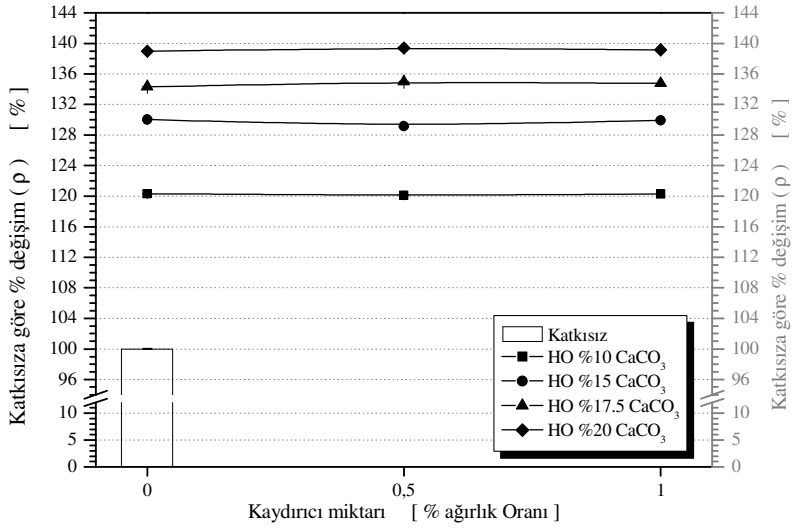



Şekil 4.45: PPB5015 ve PPC 2660 hammaddelerin yoğunluklarının $CaCO_3$ hacim oranına göre değişimi



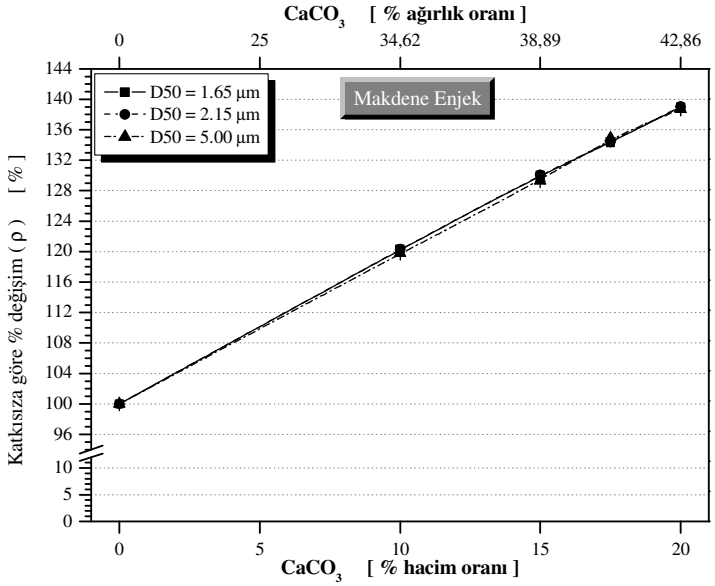

Şekil 4.46: Farklı minerallerin PPB5015' e ilave edilmesi ile yoğunluktaki değişimler

Şekil 4.46' da görüleceği üzere farklı minerallerin PPB5015 ile karışımlarından elde edilen enjeksiyon numunelerinden alınan örneklerde yoğunluklar da birbirine yakın oranda değişim gösterdiği tespit edilmiştir.

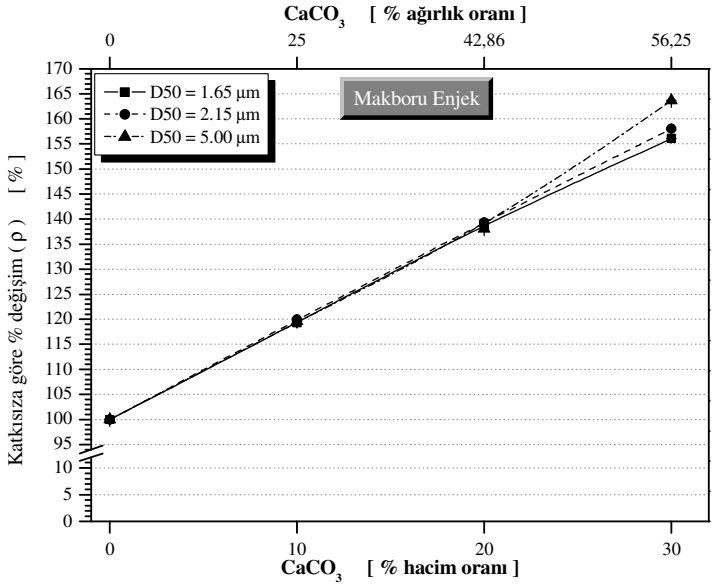



Şekil 4.47: Kaydırıcı (kalsiyum sterat) ilave edilmesine göre yoğunluk değişimi

Şekil 4.47' deki grafikten kaydırıcı ilave edilmesinin yoğunluk üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

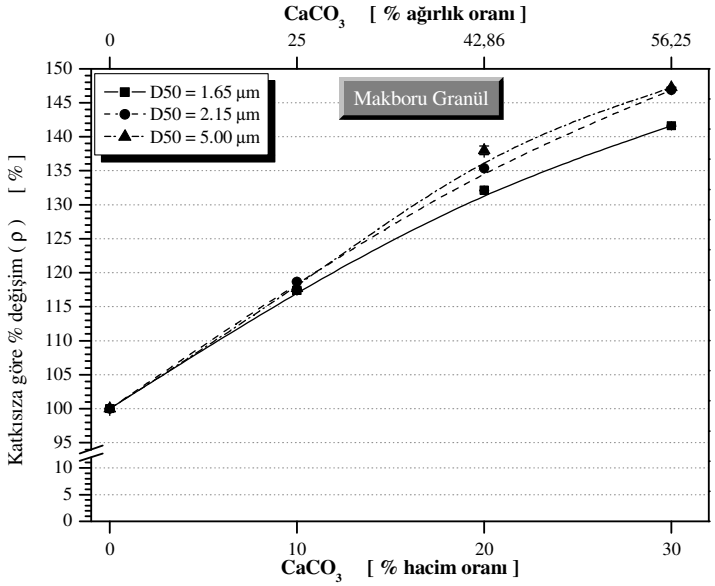



Şekil 4.48: Deneme numunesi harmanlarından elde edilen numunelerin $CaCO_3$ oranına bağlı olarak yoğunluk değişimi



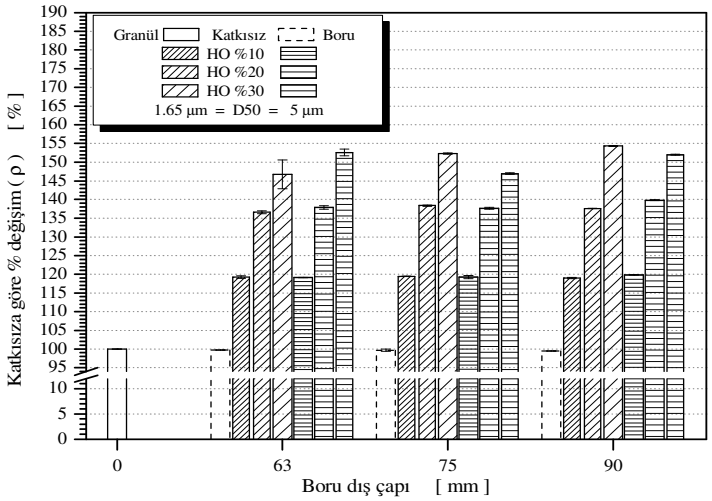

Şekil 4.49: Boru üretimi için hazırlanan harmanlardan elde edilen numunelerin $CaCO_3$ oranına bağlı olarak yoğunluk değişimi

Şekil 4.48 ve 4.49 ortak olarak yorumlanırsa farklı makinelerde üretimin artan hacim oranına bağlı olarak yoğunluklardaki artışın farklı olduğu tespit edilmiştir. Bu farklılık dolgunun homojen olarak hammadde içerisinde dağılamamasından da kaynaklanabilir.

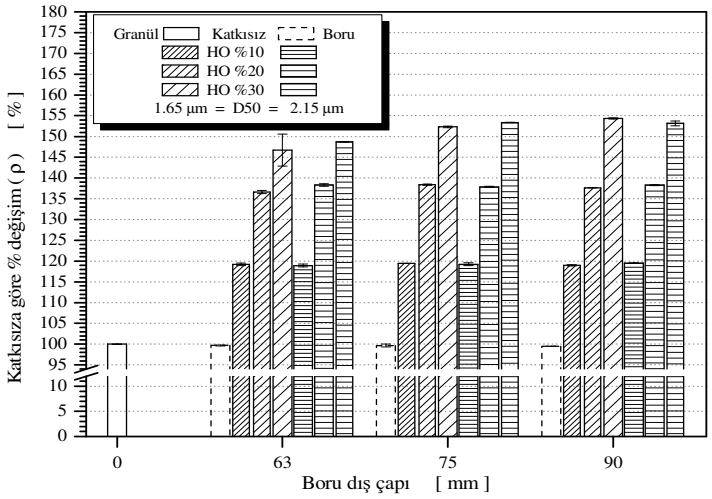



Şekil 4.50: Granül haldeki boru hammaddelerinin yoğunluk değişimi

Şekil 4.49 ve 4.50 ortak incelendiğinde granül halde yoğunlukların enjeksiyonda üretilene göre daha düşük % değerlerde artış gösterdiği görülmüştür. Yoğunluktaki bu farklılık dolgunun hammadde içerisinde homojen olarak dağılamamasına bağlanabilir.




**a)** Katkılar Imercarb 1G ve Imercarb 5G




**b)** Katkılar Imercarb 1G ve Imercarb 2XG

Şekil 4.51: Değişen boru çaplarına ve hacimce dolgu oranlarına göre granül halde ve üretilmiş borudan alınan numunelerin yoğunluk değişimleri

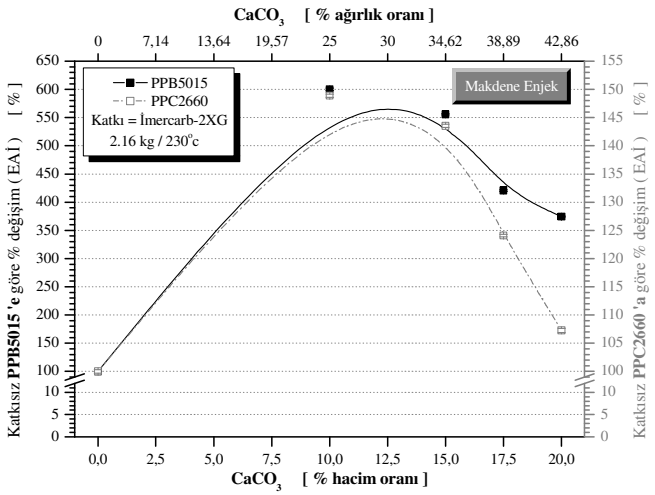
Boru üretimi için hazırlanan harmanlardan alınan granül örnekleri ile üretilmiş borulardan alınan örneklerin yoğunluklarının boru çapı ve katkı oranına bağlı olarak şekil 4.51 a ve b' de gösterilmektedir. Grafiklerde aynı çap ve mineral hacim

oranlarındaki yoğunluk değişimlerinin yaklaşık olarak aynı olduğu görülmektedir. Ayrıca farklı tane boyutun yoğunluk üzerine büyük bir etkisinin olmadığı da tespit edilmiştir.

Yukarıda grafiksel olarak verilen yoğunluk deney sonuçları genel olarak yorumlanırsa $CaCO_3$ mineralinin yoğunluğunun hammaddeden fazla olması dolayısı ile artan hacimce dolgu oranına bağlı olarak yoğunluğun artması doğal bir sonuçtur. Yapılan yoğunluk ölçümlerinde farklılıkların oluşması $CaCO_3$ mineral dolgusunun homojen olarak hammadde içerisinde dağılamaması ve artan hacim oranına bağlı olarak topaklaşmaların oluşması gibi nedenlere bağlanabilir.

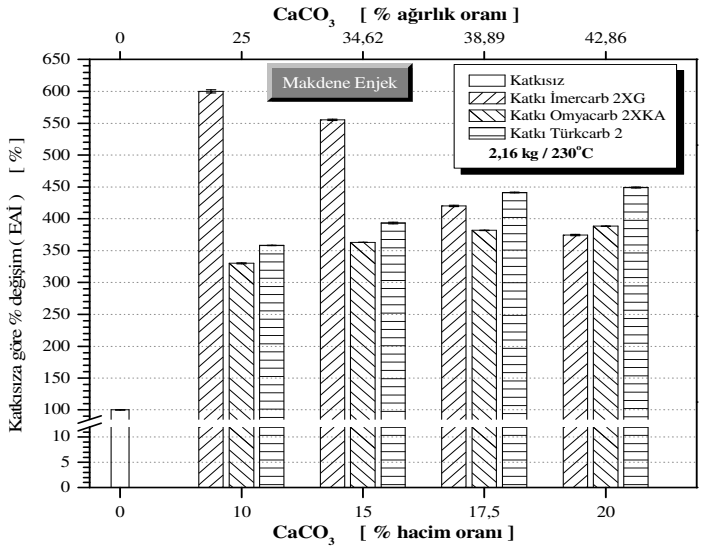
## 4.5. Erime Akış İndeksi (EAİ) Deneyleri

2,16 kg yük ve 230°C sıcaklıkta yapılan EAİ deneyleri sonuçlarına göre çizilen grafikler aşağıda sırası ile verilmiştir.



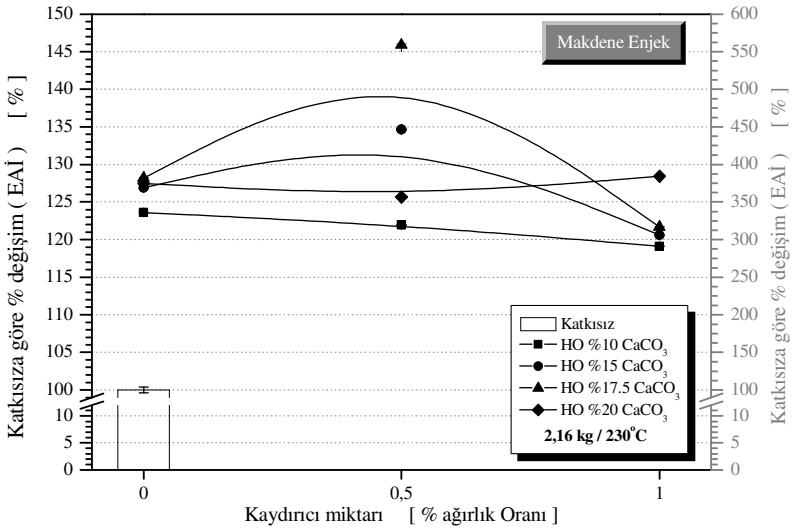

Şekil 4.52: Mineral dolgu oranına göre hammaddelerin EAİ

Şekil 4.52' deki grafikte PPB5015 ve PPC2660 hammaddelerine aynı $CaCO_3$ mineral dolgunun ilave edilmesi ile EAİ % değerlerinin hacimce % 10 mineral dolgu oranına kadar her iki hammadde de arttığı görülmektedir. Daha fazla dolgu yüklemesi yapıldığında ise eğrinin pik yaptığı yine katkısıza göre yüksek olmakla birlikte düşüş eğilimi içerisinde olduğu tespit edilmiştir.




Şekil 4.53: Farklı firmalardan alınan mineraller ile katkılandırılmış PPB 5015'in EAİ' nin değişimi

Şekil 4.53' te ise % EAİ değerlerinin hacimce % 10 ve %15 dolgu oranlarında Imercarb 2XG katkılı PPB5015' te maksimum değerlerde olduğu yükleme oranındaki artışa bağlı olarak Turkcarb 2 mineral dolgusu katkılı olan hammaddenin EAİ değerlerinin arttığı görülmüştür.



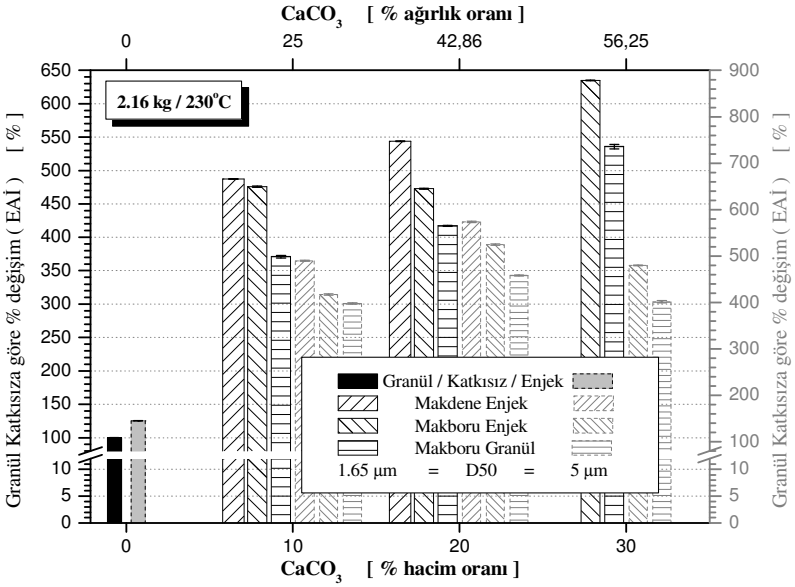

Şekil 4.54: Kaydırıcının EAİ üzerine etkisi

Şekil 4.54' te ağırlıkça % 0,5 kaydırıcı ilave edilmesinin hacimce % 15 ve % 17,5 $CaCO_3$ dolgu ilave edilmiş PPB5015 hammaddesinde % EAİ değerine arttırıcı etkisinin olduğu görülmektedir diğer dolgu oranlarında EAİ yüzdesini düşürücü etki yapmaktadır. Ağırlıkça % 1 kaydırıcı ilavesi sadece hacimce % 20 dolgu içeren malzemede EAİ değerini arttırdığı görülmektedir.

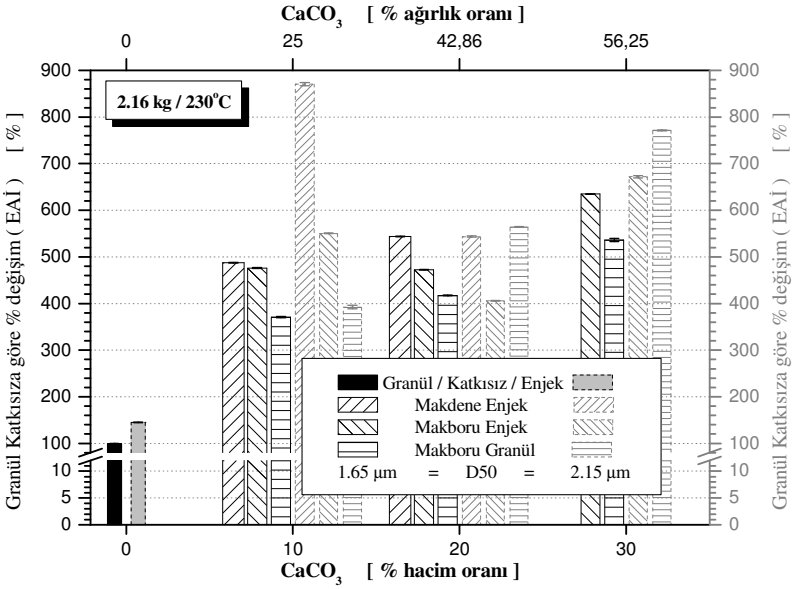
Şekil 4.55 a ve b'de farklı makinelerde üretilen farklı partikül boyutuna sahip $CaCO_3$ mineral dolgusu ilave edilmiş PPB5015 hammaddesinin granül, enjeksiyon numunesinden alınan örneklere yapılan EAİ deneylerinin ortak olarak gösterildiği grafikler verilmiştir. Şekil 4.55 a' daki grafikte her iki mineral partikül boyutunda da granül haldeki boru hammaddesi EAİ % değerlerinin enjeksiyon numunelerine göre daha düşük artış gösterdiği görülmektedir. Farklı ekstrüzyon makinelerinde harmanları hazırlanmış enjeksiyon numunelerinin EAİ değerlerinin değişiminin farklı olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.55 b' deki grafikte şekil 4. 55 a' dan farklı olarak 2,15 μm tane boyutundaki dolgu içeren malzemede EAİ değerlerinin daha yüksek yüzdelere ulaştığı görülmektedir.

Şekil 4.56 a ve b' de farklı makinelerde üretimin EAİ değerlerinin üzerine farklı şekilde etkisinin olduğu sonucuna varılabilir. a' daki şekilde EAİ değerlerinin dolgu hacim oranına bağlı olarak değişiminde 2,15 μm partikül boyutunda $CaCO_3$ katkılı malzemede farklılık göstermesi hammadde içerisindeki dolgu dağılımının homojen olmamasına bağlanabilir.

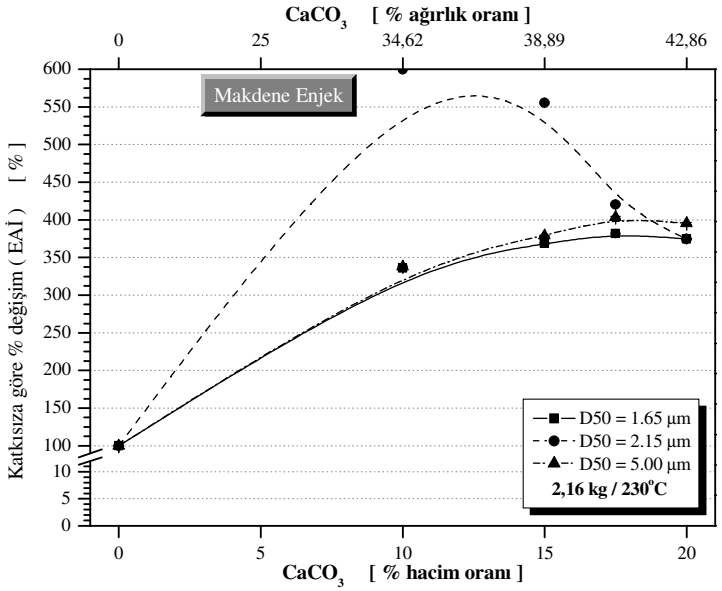



**a)** Katkılar Imercarb 1G ve Imercarb 5G

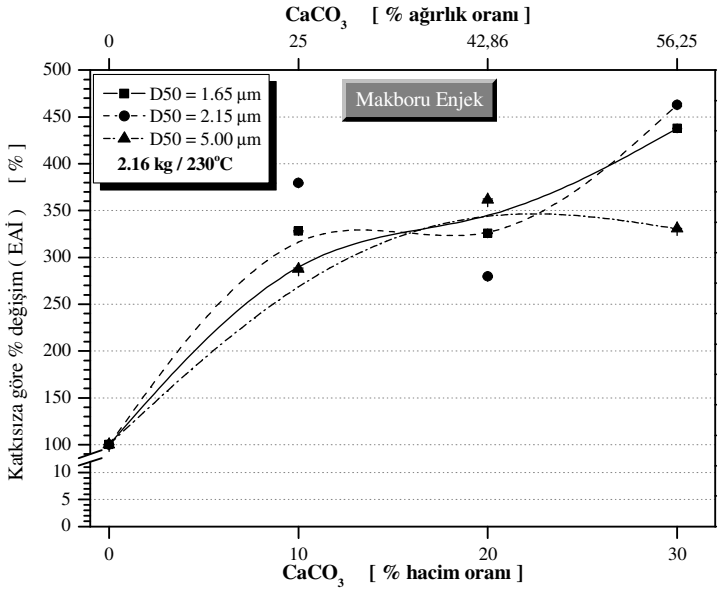



**b)** Katkılar Imercarb 1G ve Imercarb 2XG

Şekil 4.55: Granül ve enjeksiyon numunelerinin EAİ değerlerinin mineral tane boyutu ve katkı oranına bağlı olarak değişimi

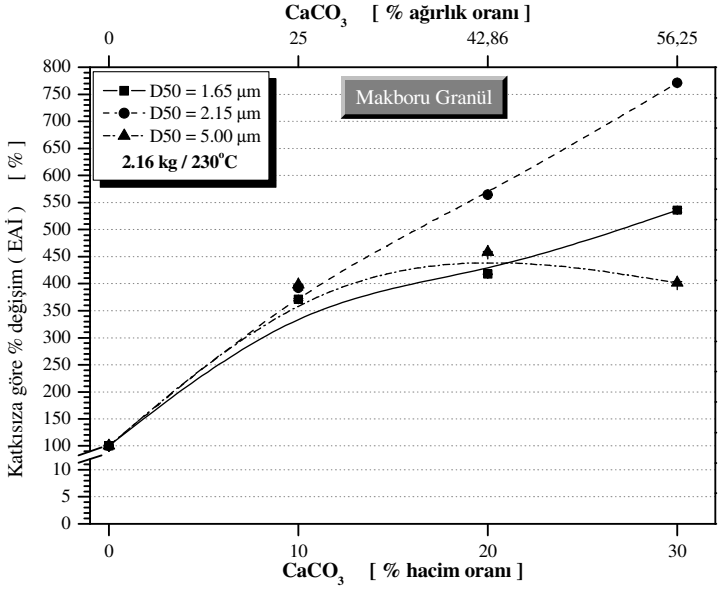



**a)** Deneme numunelerinin harmanlarının üretildiği makine




**b)** Boru üretimleri için hazırlanan harmanlarının üretildiği makine

Şekil 4.56: Farklı makinelerinde üretilen harmanlardan basılan enjeksiyon numuneleri üzerinden EAİ

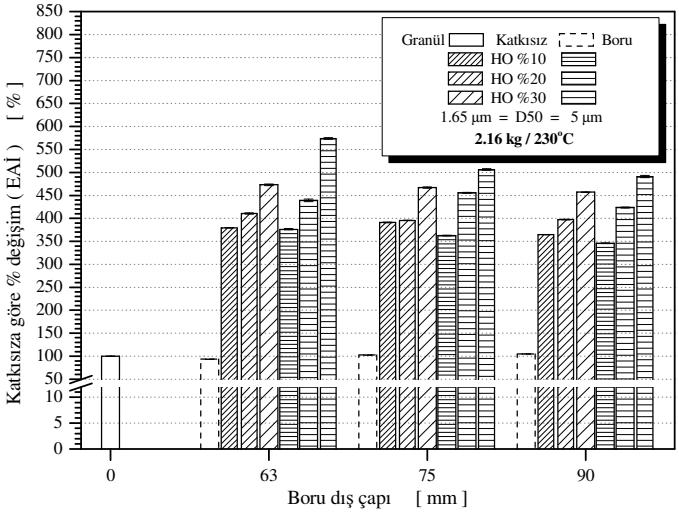



Şekil 4.57: Boru üretimi için hazırlanan granül haldeki hammaddenin EAİ

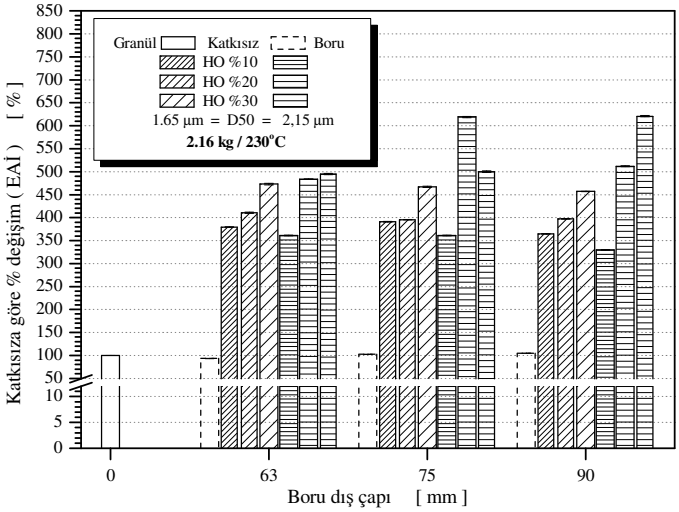
Şekil 4.56 b ve Şekil 4.57 ortak yorumlanırsa granül haldeki hammadde ile enjeksiyonda basılmış numuneden alınan örneklerin yüzde EAİ değerlerinin artan hacimce mineral oranına bağlı olarak farklı değerlere arttığı görülmektedir.

Şekil 4.58 a ve b' de katkısız granüller ile katkısız ve katkılı hammaddeden üretilmiş boruların EAİ değerlerinin birbiriyle aynı olduğu söylenebilir. Şekillerin her ikisinde de Imercarb 1G katkılı olan karışımlarına Imercarb 5G ve 2XG' ye nazaran tüm hacimce dolgu oranlarında daha düşük EAİ değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

Grafiklerin yorumunu genel olarak ifade etmek gerekirse hammadde içerisindeki $CaCO_3$ oranındaki artışa bağlı olarak katkısız hammaddeye göre yoğunluğun artmasına paralel olarak EAİ yüzde değerlerinin arttığı saptanmıştır. Mineral yükleme oranı arttığında bazı durumlarda başlangıçta EAİ % değerlerinin artması daha sonra artan $CaCO_3$ dolgu içeriğine bağlı olarak düşüş eğilimi içerisinde olması Marisa ve arkadaşlarının belirttiği gibi mineral dolgunun partikül partikül etkileşimlerinin artması dolayısı ile malzemenin viskozitesini arttırmasına bağlanabilir (Marisa ve diğ. 2005).




**a)** Katkılar Imercarb 1G – Imercarb 5G




**b)** Katkılar Imercarb 1G – Imercarb 2XG

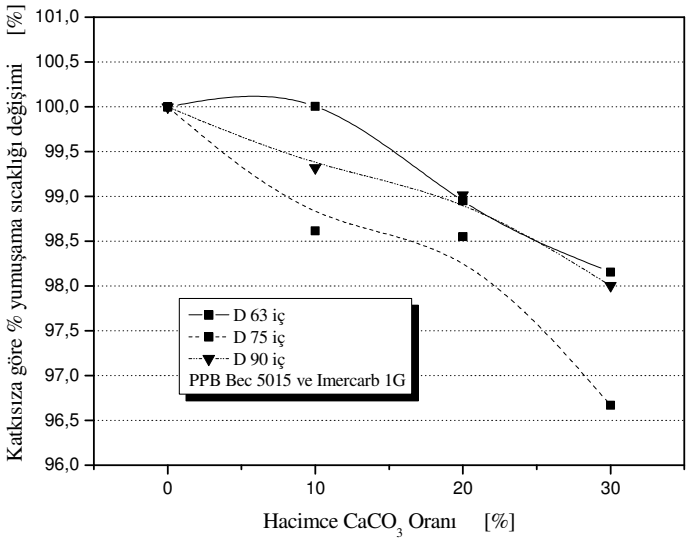
Şekil 4.58: Ekstrüzyon yöntemi ile üretilen borudan alınan numunelerin EAİ

## 4.6. TMA (Termomekanik Analiz) Deneyleri

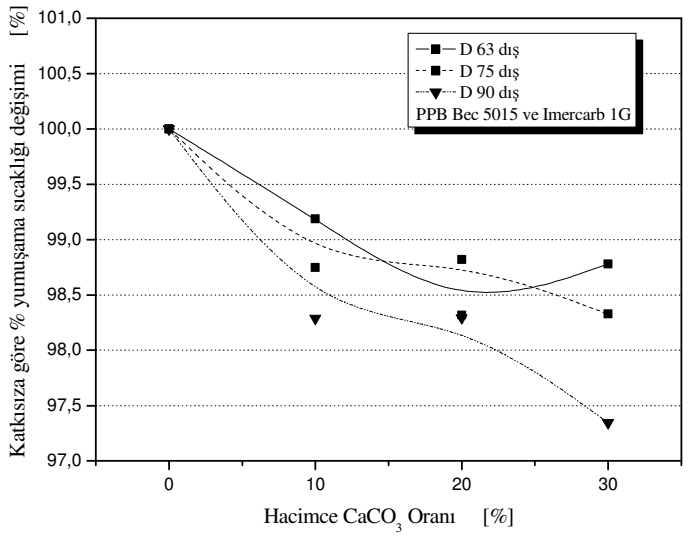
Boru üzerinden alınan numunelere iç ve dış yüzeylerinden TMA deneyleri uygulanmış ve sonuçlar grafikler halinde aşağıda verilmiştir.

Şekil 4.59 ve 4.60' ta numunelere yapılan deneylerde mineral dolgu katkılı hammaddeden üretilen boruların malzeme yumuşama sıcaklıklarının naturel (katkısız) boruların yumuşama sıcaklıklarına nazaran artan hacimce dolgu miktarına göre düşüş gösterdiği görülmektedir. Şekil 4.59' da 63 çapındakı borunun yumuşama

sıcaklığı eğrindeki durum hammadde içerisinde artan $CaCO_3$ oranına bağlı olarak homojen olmayan mineral dağılımı, meydana gelen topaklaşmalar, üretim kusurları gibi nedenlere bağlanabilir.



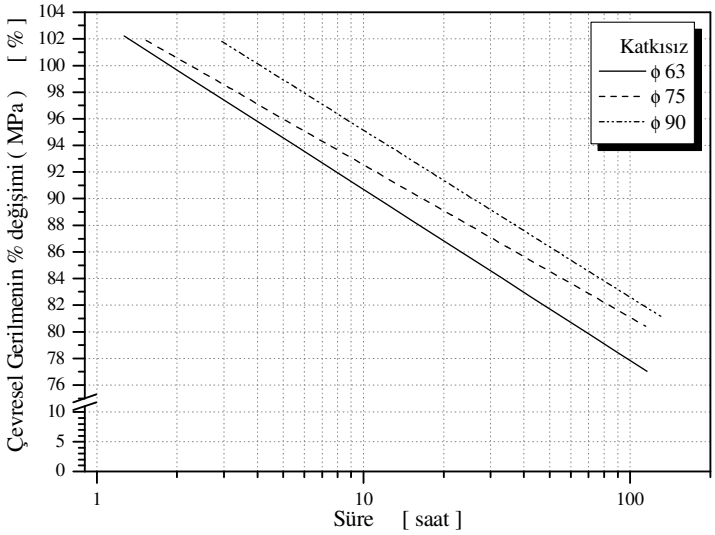

Şekil 4. 59: Hacimce dolgu oranına bağlı olarak yumuşama sıcaklığı değişimi (boru iç yüzeyinden)



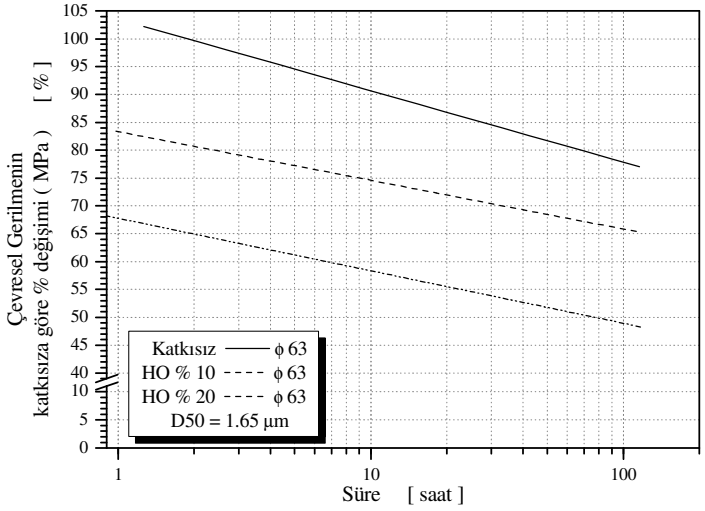

Şekil 4.60: Hacimce dolgu oranına bağlı olarak yumuşama sıcaklığı değişimi (boru dış yüzeyinden)

## 4.7. İç Basınç Deneyleri

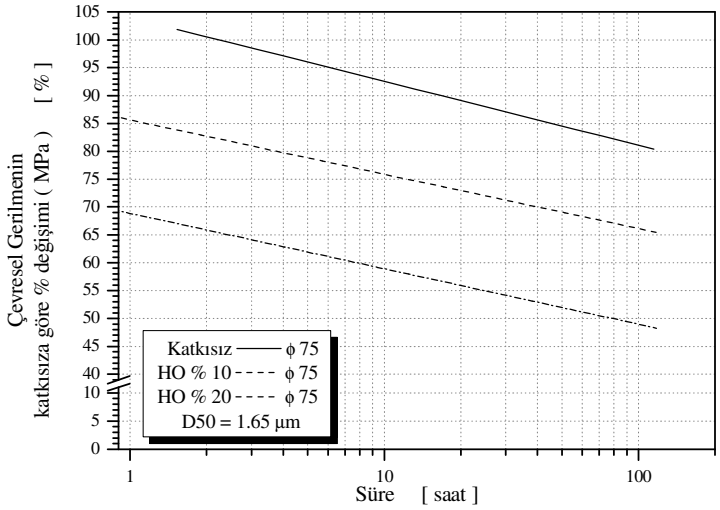
Önceki deneylerde PPB5015 hammaddesinin Imercarb1G $CaCO_3$ mineral dolgusu ile katkılandırılmasında mekanik özellikler açısından literatürdeki çalışmalarla paralel olarak belirli hacim oranlarında daha iyi sonuçlar elde edildiği göz önünde bulundurularak bu hammadde karışımlarından üretilen borulara iç basınç testleri uygulanmış ve deney sonuçlarına göre oluşturulan grafikler aşağıda verilmiştir.



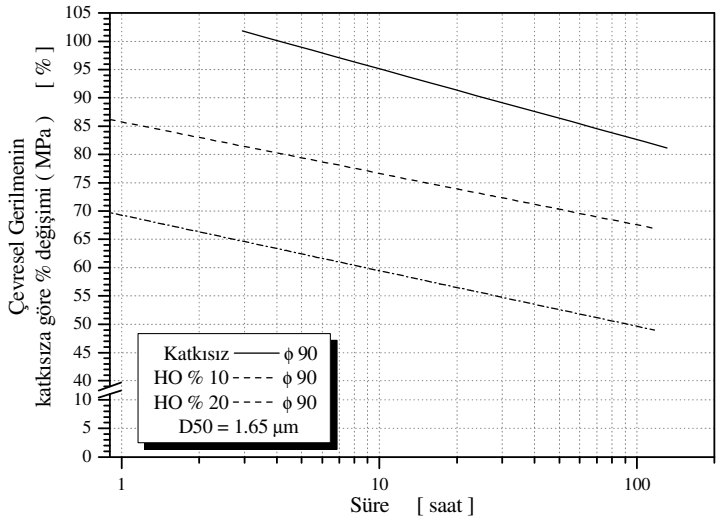

Şekil 4. 61: Katkısız PPB5015 boruların 20 $^{o}$C sıcaklıktaki regresyon eğrileri




Şekil 4. 62: $\Phi$ 63 çapındaki Imercarb 1G katkılı PPB5015 borunun 20 $^{o}$C sıcaklıktaki regresyon eğrisi



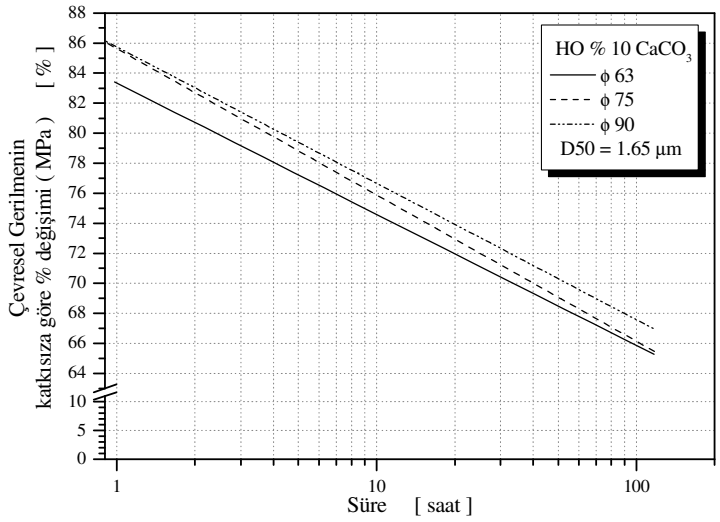

Şekil 4. 63: $\Phi$ 75 çapındaki Imercarb 1G katkılı PPB5015 borunun 20 $^{o}$C sıcaklıktaki regresyon eğrisi



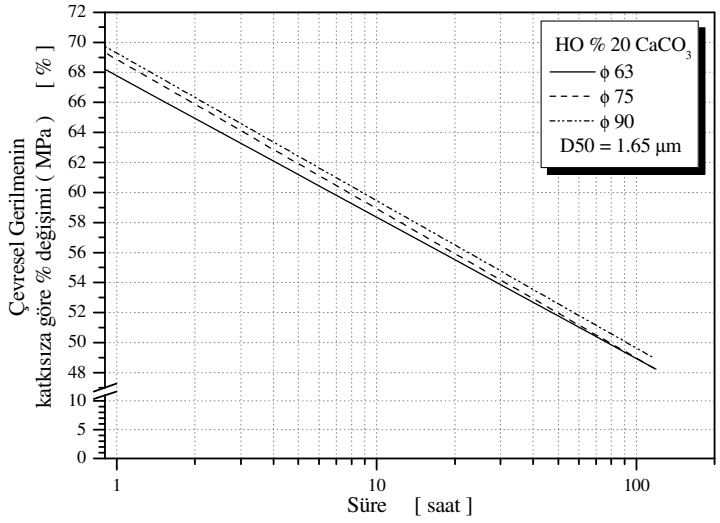

Şekil 4. 64: $\Phi$ 90 çapındaki Imercarb 1G katkılı PPB5015 borunun 20 $^{o}$C sıcaklıktaki regresyon eğrisi

Şekil 4.61' deki katkısız boruların basınç-zaman eğrileri baz alınarak oluşturulan Şekil 4.62, 4.63 ve 4.64' teki grafiklerde hacimce %10 ve %20 $CaCO_3$ mineral dolgu oranında katkılandırılmış $\Phi$ 63, $\Phi$ 75 ve $\Phi$ 90 çapındaki PPB5015 esaslı borulara uygulanan çevresel gerilmeye bağlı olarak basıcın artan dolgu hacim oranına bağlı olarak katkısız borulara göre düşüş gösterdiği görülmektedir.

Şekil 4.65 a ve b' de hacimce %10 ve %20 $CaCO_3$ mineral dolgu katkılı farklı çaplardaki boruların kendi aralarında katkısız hammaddeden üretilmiş borulara göre regresyon eğrileri verilmiştir. Uygulanan çevresel gerilmelerin katkısız borulara göre hacimce % 10 dolgu ilave edilmesi durumunda yaklaşık olarak %15, hacimce %20 oranında ise %30 oranında düşüş gösterdiği görülmektedir.




**a)** Hacimce %10 katkılı PPB5015




**b)** Hacimce %20 katkılı PPB5015

Şekil 4. 65: Farklı hacim oranlarında dolgu içeren PPB5015-$CaCO_3$ boruların çaplara göre 20 $^oC$ sıcaklıktaki regresyon eğrileri

Yapılan iç basınç deneylerinden elde edilen sonuçlara göre çizilmiş olan regresyon eğrilerinin ortak olarak değerlendirilmesinden test edilen borularda katkı oranına

bağlı olarak uygulanan çevresel gerilmelerin dolayısı ile test basınçlarının düştüğü tespit edilmiştir.

Artan yoğunluk ve erime akış indeksine bağlı olarak akıcılığının yüksek olması ve günümüz ekstrüzyon ile boru üretimi teknolojileriyle üretiminin zor olması sebebi ile hacimce % 30 oranda mineral içeren borularda meydana gelen üretim hataları EK C' deki resimlerde görülmektedir. Üretilen borular standart boyutlara sahip olmadığından iç basınç testine tabi tutulamamışlardır.

Test öncesi boruların yüzey görünümleri ile test sonrası borularda meydana gelen hasarların EK C kısmındaki resimlerde gösterilmiştir. Resimlerde PPB5015 içerisindeki $CaCO_3$ mineral dolgu oranına bağlı olarak hasar tiplerinin sünek hasardan gevrek hasara doğru geçtiği görülmektedir. % 10 hacim oranında dolgu içeren borularda hasarların uygulanan basıncın düşmesine bağlı olarak noktasal olduğu saptanmıştır. Hacimce % 20 oranda yükleme yapıldığında ise uygulanan basıncın düşmesine rağmen oluşan hasarın kılcal çatlamalar olarak meydana gelmesi basınç altında çalışan boruların emniyeti açısından iyi bir sonuçtur. Bu sonuç Charpy deneylerindeki düşük çatlağın ilerlemesinin yavaş olduğu sonucu ile de örtüştüğü tespit edilmiştir.

# 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmanın amaç ve hedefine bağlı olarak yapılan teorik ve deneysel çalışmalardan elde edilen veri ve bilgilerin birlikte değerlendirilmesi sonucunda çalışmada sırasıyla elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

A) Farklı fiziksel ve mekanik özelliklere sahip polipropilen esaslı boru hammaddesinin fiziksel ve mekanik özelliklerine kalsiyum karbonat mineral dolgu maddesinin etkisi:

1- bazı fiziksel ve mekanik özelliklerine olumlu ve bazı fiziksel ve mekanik özelliklerine ise olumsuz etki yapmıştır.

2- her iki boru hammaddesinin çekme, Charpy çentik darbe ve yoğunluk özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak her birinin naturel (katkısız) boru hammaddesine göre kısmen aynı % oranlarda olumlu ve olumsuz etki yapmıştır.

3- her iki boru hammaddesinin erime akış indeksi özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak her birinin naturel (katkısız) boru hammaddesine göre hacimce %12.5 dolgu oranına kadar kısmen lineer olarak arttırma bu dolgu oranından sonra ise dolgu oranının artmasıyla kısmen yine lineer olarak düşürme etkisi yapmıştır.

4- düşük erime akış indeksine sahip boru hammaddesinin erime akış indeksini hacimce %12.5 dolgu oranına kadar aynı dolgu oranı miktarlarında diğer boru hammaddesinin erime akış indeksine göre %1000 daha fazla arttırdığı ve bu dolgu oranından sonra dolgu oranının artmasıyla aynı dolgu oranı miktarlarında her iki boru hammaddesinin erime akış indekslerini ise kısmen aynı % oranlarda düşürdüğü tespit edilmiştir.

5- her iki boru hammaddesinin çekmedeki Elastisite (Young's) Modülü özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak her birinin naturel (katkısız) boru hammaddesine göre kısmen lineer olarak ve hacimce %20 dolgu oranında da yaklaşık %90 arttırma etkisi tespit edilmiştir. Ancak her iki boru hammaddesinin çekmedeki Elastisite (Young's) Modülü %25 daha yüksek olan naturel (katkısız) boru hammaddesine göre % olarak değerlendirildiğinde yüksek Elastisite (Young's) Modülüne sahip naturel

(katkısız) boru hammaddesinin artan dolgu miktarına bağlı olarak Elastisite (Young's) Modülünün diğerine göre değişen dolgu miktarlarında %20 ila %40 arasında değişen oranlarda daha yüksek olduğu saptanmıştır.

6- her iki boru hammaddesinin çekmedeki akma mukavemeti özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak her birinin naturel (katkısız) boru hammaddesine göre kısmen lineer olarak ve hacimce %20 dolgu oranında da yaklaşık %25 düşürme etkisi tespit edilmiştir. Ancak her iki boru hammaddesinin çekmedeki akma mukavemeti çekmedeki Elastisite (Young's) Modülü %25 daha yüksek olan naturel (katkısız) boru hammaddesine göre % olarak değerlendirildiğinde yüksek Elastisite (Young's) Modülüne sahip naturel (katkısız) boru hammaddesinin artan dolgu miktarına bağlı olarak akma mukavemetinin diğerine göre değişen dolgu miktarlarında %10 ila %15 arasında değişen oranlarda daha yüksek olduğu saptanmıştır.

7- her iki boru hammaddesinin çekmedeki % akma uzaması özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak her birinin naturel (katkısız) boru hammaddesine göre kısmen lineer olarak ve hacimce %20 dolgu oranında da yaklaşık %60 düşürme etkisi tespit edilmiştir. Ancak her iki boru hammaddesinin çekmedeki % akma uzaması çekmedeki Elastisite (Young's) Modülü %25 daha yüksek olan naturel (katkısız) boru hammaddesine göre % olarak değerlendirildiğinde yüksek Elastisite (Young's) Modülüne sahip naturel (katkısız) boru hammaddesinin artan dolgu miktarına bağlı olarak % akma uzamasının diğerine göre değişen dolgu miktarlarında %5 ila %35 arasında değişen oranlarda daha düşük olduğu saptanmıştır.

8- her iki boru hammaddesinin çekmedeki kopma mukavemeti özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak her birinin naturel (katkısız) boru hammaddesine göre kısmen lineer olarak ve hacimce %20 dolgu oranında da yaklaşık %25 düşürme (akma mukavemetindekine benzer) etkisi tespit edilmiştir. Ancak her iki boru hammaddesinin çekmedeki kopma mukavemeti çekmedeki Elastisite (Young's) Modülü %25 daha yüksek olan naturel (katkısız) boru hammaddesine göre % olarak değerlendirildiğinde yüksek Elastisite (Young's) Modülüne sahip naturel (katkısız) boru hammaddesinin artan dolgu miktarına bağlı olarak kopma mukavemetinin diğerine göre değişen dolgu miktarlarında %10 ila %25 arasında değişen oranlarda daha yüksek olduğu saptanmıştır.

9- her iki boru hammaddesinin çekmedeki % kopma uzaması özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak her birinin naturel (katkısız) boru hammaddesine göre hacimce %10 dolgu oranına kadar arttırma bu dolgu oranından sonra ise dolgu oranının artmasıyla ve hacimce %20 dolgu oranında da yaklaşık %80 düşürme etkisi tespit edilmiştir. Ancak her iki boru hammaddesinin çekmedeki % kopma uzaması çekmedeki Elastisite (Young's) Modülü %25 daha yüksek olan naturel (katkısız) boru hammaddesine göre % olarak değerlendirildiğinde yüksek Elastisite (Young's) Modülüne sahip naturel (katkısız) boru hammaddesinin artan dolgu miktarına bağlı olarak % kopma uzamasının diğerine göre değişen dolgu miktarlarında %0 ila %40 arasında değişen oranlarda daha yüksek olduğu saptanmıştır.

10- her iki boru hammaddesinin Charpy çentik darbe mukavemeti (dayanımı) özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak her birinin naturel (katkısız) boru hammaddesine göre hacimce %10 dolgu oranına kadar yaklaşık %85 düşürme ve bu dolgu oranından sonra ise dolgu oranının artmasıyla değerinin bu düşmüş değerde kısmen sabit bırakma etkisi tespit edilmiştir. Ancak her iki boru hammaddesinin Charpy çentik darbe mukavemeti çekmedeki Elastisite (Young's) Modülü %25 daha yüksek olan naturel (katkısız) boru hammaddesine göre % olarak değerlendirildiğinde yüksek Elastisite (Young's) Modülüne sahip naturel (katkısız) boru hammaddesinin artan dolgu miktarına bağlı olarak Charpy çentik darbe mukavemetinin diğerine göre değişen dolgu miktarlarında %40 ila %300 arasında değişen oranlarda daha yüksek olduğu saptanmıştır.

11- her iki boru hammaddesinin Charpy çentik başlatma enerjisi özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak her birinin naturel (katkısız) boru hammaddesine göre hacimce %10 dolgu oranına kadar yaklaşık %80 ila %90 oranlarında düşürme ve bu dolgu oranından sonra ise dolgu oranının artmasıyla değerlerinin bu düşmüş değerlerde kısmen sabit bırakma etkisi tespit edilmiştir. Ancak her iki boru hammaddesinin Charpy çentik başlatma enerjisi çekmedeki Elastisite (Young's) Modülü %25 daha yüksek olan naturel (katkısız) boru hammaddesine göre % olarak değerlendirildiğinde yüksek Elastisite (Young's) Modülüne sahip naturel (katkısız) boru hammaddesinin artan dolgu miktarına bağlı olarak Charpy çentik başlatma enerjisinin diğerine göre değişen dolgu miktarlarında %30 ila %600 arasında değişen oranlarda daha yüksek olduğu saptanmıştır.

12- her iki boru hammaddesinin Charpy çentik ilerletme enerjisi özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak her birinin naturel (katkısız) boru hammaddesine göre hacimce %10 dolgu oranına kadar yaklaşık %60 ila %90 oranlarında düşürme ve bu dolgu oranından sonra ise dolgu oranının artmasıyla değerlerinin bu düşmüş değerlerde kısmen sabit bırakma etkisi tespit edilmiştir. Ancak her iki boru hammaddesinin Charpy çentik ilerletme enerjisi çekmedeki Elastisite (Young's) Modülü %25 daha yüksek olan naturel (katkısız) boru hammaddesine göre % olarak değerlendirildiğinde yüksek Elastisite (Young's) Modülüne sahip naturel (katkısız) boru hammaddesinin artan dolgu miktarına bağlı olarak Charpy çentik ilerletme enerjisinin diğerine göre değişen dolgu miktarlarında %0 ila %500 arasında değişen oranlarda daha yüksek olduğu saptanmıştır.

13- her iki boru hammaddesinin yoğunluk özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak her birinin naturel (katkısız) boru hammaddesine göre kısmen lineer olarak ve hacimce %20 dolgu oranında da yaklaşık %40 arttırma etkisi tespit edilmiştir.

B) Polipropilen esaslı boru hammaddesinin fiziksel ve mekanik özelliklerine ortalama partikül boyutu (D50) kısmen aynı (2.15 μm., 2.20 μm.ve 2.30 μm.) fakat farklı madenlerden elde edilmiş (fiziksel özellikleri farklı) kalsiyum karbonat mineral dolgu maddesinin etkisi:

1- her bir mineralin boru hammaddesinin çekmedeki Elastisite (Young's) Modülü özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısız) boru hammaddesine göre arttırma etkisi tespit edilmiştir. Ancak boru hammaddesinin çekmedeki Elastisite (Young's) Modülü mineral dolgunun D50 'na göre % olarak değerlendirildiğinde çekmedeki Elastisite (Young's) Modülünü artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısıza) boru hammaddesine göre D50 küçük olan minerallin diğerlerine göre hacimce %17.5 dolgu oranına kadar daha yüksek oranlarda arttırdığı ve bu dolgu oranından sonra ise dolgu oranının artmasıyla ve hacimce %20 dolgu oranında D50 'nun çekmedeki Elastisite (Young's) Modülü değerine etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

2- her bir mineralin boru hammaddesinin çekmedeki akma mukavemeti özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısız) boru hammaddesine göre

düşürme etkisi tespit edilmiştir. Ancak boru hammaddesinin çekmedeki akma mukavemeti mineral dolgunun D50 'na göre % olarak değerlendirildiğinde çekmedeki akma mukavemeti artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısıza) boru hammaddesine göre D50 büyük olan minerallin diğerlerine göre hacimce %17.5 dolgu oranına kadar daha yüksek oranlarda düşürdüğü ve bu dolgu oranından sonra ise dolgu oranının artmasıyla ve hacimce %20 dolgu oranında D50 'nun çekmedeki akma mukavemeti değerine etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

3- her bir mineralin boru hammaddesinin çekmedeki % akma uzaması özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısız) boru hammaddesine göre düşürme etkisi tespit edilmiştir. Ancak boru hammaddesinin çekmedeki % akma uzaması mineral dolgunun D50 'na göre % olarak değerlendirildiğinde çekmedeki % akma uzaması artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısıza) boru hammaddesine göre D50 küçük olan minerallin diğerlerine göre hacimce %15 dolgu oranına kadar daha yüksek oranlarda düşürdüğü ve bu dolgu oranından sonra ise dolgu oranının artmasıyla ve hacimce %20 dolgu oranında D50 'nun çekmedeki % akma uzaması değerine etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

4- her bir mineralin boru hammaddesinin çekmedeki kopma mukavemeti özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısız) boru hammaddesine göre düşürme etkisi tespit edilmiştir. Ancak boru hammaddesinin çekmedeki kopma mukavemeti mineral dolgunun D50 'na göre % olarak değerlendirildiğinde çekmedeki kopma mukavemeti artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısıza) boru hammaddesine göre D50 küçük olan minerallin diğerlerine göre hacimce %15 dolgu oranına kadar daha yüksek oranlarda düşürdüğü ve bu dolgu oranından sonra ise dolgu oranının artmasıyla ve hacimce %20 dolgu oranında D50 'nun çekmedeki kopma mukavemeti değerine etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

5- her bir mineralin boru hammaddesinin çekmedeki % kopma uzaması özelliklerine (hacimce %10'dan sonra) artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısız) boru hammaddesine göre düşürme etkisi tespit edilmiştir. Ancak boru hammaddesinin çekmedeki % kopma uzaması mineral dolgunun D50 'na göre % olarak değerlendirildiğinde çekmedeki % kopma uzaması artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısıza) boru hammaddesine göre D50 küçük olan minerallin diğerlerine göre hacimce %17.5 dolgu oranına kadar daha yüksek oranlarda düşürdüğü ve bu

dolgu oranından sonra ise dolgu oranının artmasıyla ve hacimce %20 dolgu oranında D50 ‘nun çekmedeki % kopma uzaması değerine etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

6- her bir mineralin boru hammaddesinin Charpy çentik darbe mukavemeti (dayanımı) özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısız) boru hammaddesine göre düşürme etkisi tespit edilmiştir. Ancak boru hammaddesinin Charpy çentik darbe mukavemeti mineral dolgunun D50 ‘na göre % olarak değerlendirildiğinde Charpy çentik darbe mukavemeti artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısıza) boru hammaddesine göre D50 küçük olan minerallin diğerlerine göre hacimce %15 dolgu oranına kadar daha yüksek oranlarda düşürdüğü ve bu dolgu oranından sonra ise dolgu oranının artmasıyla ve hacimce %20 dolgu oranında D50 küçük olan minerallin Charpy çentik darbe mukavemetini diğerlerine göre daha düşük oranlarda düşürdüğü tespit edilmiştir.

7- her bir mineralin boru hammaddesinin Charpy çentik başlatma enerjisi özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısız) boru hammaddesine göre düşürme etkisi tespit edilmiştir. Ancak boru hammaddesinin Charpy çentik başlatma enerjisi mineral dolgunun D50 ‘na göre % olarak değerlendirildiğinde Charpy çentik başlatma enerjisi artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısıza) boru hammaddesine göre D50 küçük olan minerallin diğerlerine göre hacimce %20 dolgu oranına kadar daha düşük oranlarda düşürdüğü tespit edilmiştir.

8- her bir mineralin boru hammaddesinin Charpy çentik ilerletme enerjisi özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısız) boru hammaddesine göre düşürme etkisi tespit edilmiştir. Ancak boru hammaddesinin Charpy çentik ilerletme enerjisi mineral dolgunun D50 ‘na göre % olarak değerlendirildiğinde Charpy çentik ilerletme enerjisi artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısıza) boru hammaddesine göre D50 büyük olan minerallin diğerlerine göre hacimce %17.5 dolgu oranına kadar daha düşük oranlarda düşürdüğü ve bu dolgu oranından sonra ise dolgu oranının artmasıyla ve hacimce %20 dolgu oranında D50 ‘nun Charpy çentik ilerletme enerjisi değerine etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

9- her bir mineralin boru hammaddesinin yoğunluk özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısız) boru hammaddesine göre aynı % oranda arttırma etkisi tespit edilmiştir.

10- her bir mineralin boru hammaddesinin erime akış indeksi özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısız) boru hammaddesine göre arttırma

etkisi tespit edilmiştir. Ancak boru hammaddesinin erime akış indeksi mineral dolgunun D50 'na göre % olarak değerlendirildiğinde erime akış indeksi artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısıza) boru hammaddesine göre D50 küçük olan mineral diğerlerine göre en yüksekten düşürme, büyük olan diğerlerine göre en düşükten arttırma ve orta olan diğerlerine göre orta değerde sabit tutma etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

C) Polipropilen esaslı boru hammaddesinin fiziksel ve mekanik özelliklerine ortalama partikül boyutu (D50) farklı (1.65 μm., 2.15 μm.ve 5.00 μm.) fakat aynı madenden elde edilmiş (fiziksel özellikleri aynı) kalsiyum karbonat mineral dolgu maddesinin etkisi:

1- farklı D50 'ndaki her bir mineralin boru hammaddesinin çekmedeki Elastisite (Young's) Modülü özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısız) boru hammaddesine göre arttırma etkisi tespit edilmiştir. Ancak boru hammaddesinin çekmedeki Elastisite (Young's) Modülü mineral dolgunun D50 'na göre % olarak değerlendirildiğinde çekmedeki Elastisite (Young's) Modülünü artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısıza) boru hammaddesine göre D50 büyük olan minerallin diğerlerine göre hacimce %20'den büyük dolgu oranlarında arttırdığı, bu dolgu oranında ve daha küçük dolgu oranlarında ise D50 büyüdükçe çekmedeki Elastisite (Young's) Modülünü düşürme etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

2- farklı D50 'ndaki her bir mineralin boru hammaddesinin çekmedeki akma mukavemeti ve % akma uzaması özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısız) boru hammaddesine göre düşürme etkisi tespit edilmiştir. Ancak boru hammaddesinin çekmedeki akma mukavemeti ve % akma uzaması mineral dolgunun D50 'na göre % olarak değerlendirildiğinde çekmedeki akma mukavemeti ve % akma uzaması artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısıza) boru hammaddesine göre hacimce %20'den büyük dolgularda D50 büyüdükçe çekmedeki akma mukavemeti değerini kısmen azaltan ve % akma uzaması değerlerini ise kısmen arttıran bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

3- farklı D50 'ndaki her bir mineralin boru hammaddesinin Charpy çentik darbe mukavemeti (dayanımı) özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel

(katkısız) boru hammaddesine göre azaltma etkisi tespit edilmiştir. Ancak boru hammaddesinin Charpy çentik darbe mukavemeti mineral dolgunun D50 'na göre % olarak değerlendirildiğinde Charpy çentik darbe mukavemeti artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısıza) boru hammaddesine göre D50 büyüdükçe Charpy çentik darbe mukavemeti değerinde azaltma etkisinin arttığı tespit edilmiştir.

4- farklı D50 'ndaki her bir mineralin boru hammaddesinin Charpy çentik başlatma enerjisi özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısız) boru hammaddesine göre azaltma etkisi tespit edilmiştir. Ancak boru hammaddesinin Charpy çentik başlatma enerjisi mineral dolgunun D50 'na göre % olarak değerlendirildiğinde Charpy çentik başlatma enerjisi artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısıza) boru hammaddesine göre D50 büyüdükçe Charpy çentik başlatma enerjisi değerinde herhangi bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

5- farklı D50 'ndaki her bir mineralin boru hammaddesinin Charpy çentik ilerletme enerjisi özelliklerine artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısız) boru hammaddesine göre azaltma etkisi tespit edilmiştir. Ancak boru hammaddesinin Charpy çentik ilerletme enerjisi mineral dolgunun D50 'na göre % olarak değerlendirildiğinde Charpy çentik ilerletme enerjisi artan dolgu miktarına bağlı olarak naturel (katkısıza) boru hammaddesine göre D50 büyüdükçe Charpy çentik ilerletme enerjisi değerinde azaltma etkisinin arttığı tespit edilmiştir.

D) Kalsiyum karbonat mineral dolgulu polipropilen esaslı boru hammaddesinin fiziksel ve mekanik özelliklerine üretim (proses) şartlarının etkisi:

İki farklı birbirine paralel dönen çift vidalı ekstrüzyon makinesinde aynı üretim sıcaklıklarında farklı soğutma koşullarında mineral dolgulu polipropilen blok kopolimer hammaddeleri granül halde üretilmiştir. Aynı koşullarda enjeksiyonla kalıplama yöntemiyle standart deney numunelerine basılarak ve yine aynı koşullarda gerçekleştirilmiş olan standart deneylerden elde edilmiş olan verilere göre;

1- her iki boru hammaddesinin artan dolgu miktarına bağlı olarak her birinin naturel (katkısız) boru hammaddesine göre çekme, Charpy çentik darbe özelliklerine etkisinin olduğu ve yoğunluk özelliklerine ise etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

E) Kalsiyum karbonat mineral dolgulu polipropilen esaslı boru hammaddesinin fiziksel ve mekanik özelliklerine kaydırıcının etkisi:

1- her iki boru hammaddesinin artan dolgu miktarına bağlı olarak her birinin naturel (katkısız) boru hammaddesine göre çekme, Charpy çentik darbe ve erime akış indeksi özelliklerine az da olsa bir etkisinin olduğu ve yoğunluk özelliklerine ise etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

F) Kalsiyum karbonat mineral dolgulu polipropilen esaslı boru hammaddesinin Charpy çentik darbe özelliklerine ortam sıcaklığının etkisi:

1- Charpy çentik darbe mukavemetine (dayanımına) ortam sıcaklığının etkisi incelendiğinde malzemenin artan ortam sıcaklığına bağlı olarak darbe dayanımlarının 60 $^{o}$C sıcaklığa kadar artış gösterdiği bu sıcaklıktan sonra düşüş eğilimi içerisinde olduğu saptanmıştır. Bu durum deney öncesinde optimum numuneye çarpma hızının (veya çekiç düşme açısının) seçilmesi için yapılan deneyler neticesinde belirlenen hızın (veya açının) artan sıcaklıklarda numuneyi kırmaya yetmemesine bağlanabilir. Hammadde içerisindeki artan mineral dolgu oranına bağlı olarak bakıldığında ise hacimce %10 mineral dolgu oranında Charpy çentik darbe dayanımlarındaki artışın 10 kat iken hacimce % 30 mineral dolgu oranında ise bu artışın 6 kat olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir.

2- Charpy çentik başlatma enerjisine ortam sıcaklığının etkisi hacimce % 10 dolgu oranında katkısıza göre düşük olmakla birlikte artan ortam sıcaklığı ile birlikte artmaya başladığı fakat hacimce %20 ve %30 dolgu oranlarında ise önce azalıp sonra da sabit kaldığı tespit edilmiştir.

3- Charpy çentik ilerletme enerjisine ortam sıcaklığının etkisi incelendiğinde artan ortam sıcaklıklarında darbe dayanımındaki artışa paralel olarak artış gösterdiği tespit edilmiştir. Mineral dolgu oranındaki artış ile birlikte de farklı ortam sıcaklıklarında çatlak ilerletme enerjisinin daha az oranlarda arttığı da ayrıca saptanmıştır..

G) Kalsiyum karbonat mineral dolgu maddesinin polipropilen esaslı boruların kısa süreli iç basınç performans özelliklerine etkisi:

1- mineral dolgulu boruların katkısız hammaddeden üretilmiş olan borulara göre kıyaslanması yapıldığında hacimce artan dolgu miktarına bağlı olarak hacimce %10 dolgulu borulara uygulanan iç basınçtan dolayı oluşan çevresel gerilmenin %15 oranında düştüğü, hacimce %20 dolgulu borularda ise bu düşüşün %30 mertebelerinde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Hacimce %30 oranında mineral dolgulu boruların başta yoğunluklarının yüksek olması sebebiyle günümüz konvansiyonel boru üretim teknolojileriyle üretimlerinin çok güç olması dolayısıyla ulusal ve uluslar arası standartlarda belirtilen boyut toleranslarında üretimlerinin gerçekleştirilememiş olmasından ilgili borulara iç basınç testleri uygulanmamıştır.

2- katkısız borulara uygulanan iç basınç deneyleri sonucunda bu borularda meydana gelen hasar tipinin sünek buna karşın mineral dolgulu borularda meydana gelen hasar tipinin ise gevrek olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ayrıca artan hacimce dolgu miktarına bağlı olarak boruların taşıyabileceği çevresel gerilmenin düşmesi dolayısıyla dayanabileceği iç basıncın azalmasına karşın oluşan hasarların kılcal çatlaklar şeklinde meydana geldiği ve çatlakların ilerleyemediği tespit edilmiştir. Bu durumda basınç altında çalışan su ve gaz dağıtım borularında sadece dolgu amaçlı kullanılan kalsiyum karbonat mineral dolgulu boruların katkısızlara göre taşıyabileceği çevresel gerilmenin düşmesine karşın dolgulu borularda su ve gaz kaçaklarının sızıntı şeklinde meydana gelmesinden ötürü oluşabilecek su veya gaz zayiatının azalmasına etki edeceği ve bu açıdan güvenliğin yükselmesine de olumlu bir sonuç yapabileceği düşünülmüştür.

3) maliyet açısından değerlendirme yapıldığında gerek üretilen boru miktarının az olması gerekse de günümüz üretim teknolojilerinde mineral dolgulu karışımların ve boruların üretilmesinin ayrı ayrı makinelerin kullanılmasını şart koştuğundan mineral dolgulu boruların maliyetlerinin düşmesine olanak sağlayamamıştır. Üretim maliyetlerinde Ek-D' deki tabloda da gösterildiği gibi beklenen düşüş sağlanamamıştır.

4) mineral dolgu miktarının artışına bağlı olarak partikül partikül etkileşimlerinin artması ile topaklaşmaların arttığı, hammadde içerisinde dolgu dağılımının homojenize edilmesinin zorlaştığı dolayısıyla malzemenin mekanik özelliklerinin azalmasının yanı sıra hacimce %30 dolgu oranında yüzey kusurlarının gözle görülür boyutlara ulaştığı tespit edilmiştir. Bu özelliklerin iyileştirilebilmesi adına mineral dolguların çeşitli bağlayıcı ajanlar (sterik asit, silan vb.) ile işlenmesi ve farklı mineral dolguların (Talk vs.) birlikte olduğu hibrit kompozitlerinin de kullanılarak boruların üretilmesi tavsiye edilebilir.

5) Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC = Differancial Scanning Calorimeter), Dinamik Mekanik Analiz (DMA), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM = Scanning Electron Microscopy), Vicat yumuşama sıcaklığı (VYS) gibi testlerin, yapılan deneylerin sonuçlarının daha verimli ve doğru değerlendirilebilmesi adına uygulanması önerilebilir.

6) günümüzde plastik malzemelere ilave edilen mineral dolgularda nano partikül boyutu büyük oranda ilgi çekmektedir. Bu bağlamda plastik boru hammaddesi içerisine nano partikül boyutunda da mineral dolgular ilave edilerek uygun üretim yönteminin kullanılması ile üretilecek olan boruların iç basınç performans özelliklerinin değişiminin incelenmesi ve regresyon eğrilerinin bulunmasının önemli olduğu düşüncesi ile ileriki çalışmalarda bu konu üzerine araştırma yapılması da önerilebilir.

## KAYNAKLAR


1) AKAR, A., "Plastik Borular", ***TMMOB Makine Mühendisleri Odası Tesisat Mühendisliği Dergisi,*** 1, 11, 7-10, (1994).

2) AKKURT, S., "Plastik Malzeme Bilimi , Teknolojisi ve Kalıp Tasarımı", 1. baskı, ***Birsen Yayınevi,*** 7, (2007).

3) AKKURT, S., "Plastik Malzeme Bilgisi", ***Birsen Yayınevi,*** ISBN 975-511-055 -0, 7, 31, 36, (1991).

4) ANT, E., CLAUS, W., "Kunststoffrohr-Handbuch: Rohrleitungssysteme für die Ver- und Entsorgung sowie weitere Anwendungsgebiete", 3. Auflage, ***Vulkan-Verlag,*** ISBN 3-8027-2708-8, (1997).

5) ANONİM, ARBURG, Arburg Allrounder plastik enjeksiyon makineleri tanıtım spektleri, http://www.arburg.com/com/TR/tr/index.jsp, **(Ziyaret Tarihi: 02/09/2007).**

6) ANONİM, BOREALIS, Polipropilen BorECO Bec5015 malzeme spektleri, http://www.borealisgroup.com, 2004, **(Ziyaret Tarihi 10/05/2007).**

7) ANONİM, KRAUSS-MAFFEI, KME 60-36 B / R ekstrüzyon makinesi teknik data spekti, http://www.kraussmaffei.com, **(Ziyaret Tarihi 02/09/2007).**

8) ANONİM, MİKROMİNERAL, Kalsiyum karbonat Imercarb 1G, 2XG, 5G malzeme spektleri, http://www.mikromineral.com.tr, **(Ziyaret Tarihi 10/05/2007).**

9) ANONİM, MİKRON' s, Kalsiyum karbonat Turkcarb – 2 malzeme spektleri, http://www.mikrons.com.tr, **(Ziyaret Tarihi 10/05/2007).**

10) ANONİM, OMYA, Kalsiyum karbonat Omyacarb 2X-KA malzeme spektleri, http://www.omya.com.tr, **(Ziyaret Tarihi 10/05/2007).**

11) ANONİM, SHIMADZU, Termomekanik analiz deney cihazı cihaz ve ekipmanları, http://www.shimadzu.com/products, **(Ziyaret Tarihi 02/09/2007).**

12) ANONİM, TOTAL Petrochemicals, Polipropilen PPC 2660-EU malzeme spektleri, http://www.totalpetrochemicals.biz, **(Ziyaret Tarihi 10/05/2007).**

13) ASTM D1238, "Standard Test Method for Flow Rates of Termoplastics by Extrusion Plastometer", (1995).

14) ASTM E 1363, "Standard Test Method for Temperature Calibration of Thermomechanical Analysis", (1990).

15) ASTM D 1545, "Standard Test Method for Galss Transition Temperature by Thermomechanical Analysis", (1993).

16) BARGEL, H. J. and SCHULZE, G., "Werkstoffkunde VDI", ***Verlag,*** ISBN 3-18-400572-0, (1980).

17) BEITZ, W. and KUTTNER, K. H., "Taschenbuch für den Machinenbau Springer", ***Verlag,*** (1981).

18) BEKTAŞOĞLU, S., "Plastik İşleme Sanayi Ürünleri", ***T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi,*** 1-12, (2005).

19) BEKTAŞOĞLU, S., "Plastik İşleme Sanayi Ürünleri", ***T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi,*** 1-11, (2007).

20) BRENNER, E., "Polypropylen- eine Alternative?", ***Kunststoffe 90***, 4, 94-96, (2000).

21) CHACKO, V. P., "Morphology and Mechanical Properties of Particulate Calcium Carbonate Polyethylene Composites", Doktora Tezi, ***University of Massachusetts,*** 4-5, (1982).

22) CHAN, C-M, WU, J., LI, J-X, CHEUNG, Y-K., "Polypropylene / calcium carbonate nanocomposites", ***Polymer,*** 43, 2981-2992, (2002).

23) CHARLES, A. H. "Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites", Third Edition, ***McGraw-Hill,*** 1, (1996).

24) CHUAH, A.W., LEONG, Y. C., GAN, S. N., "Effects of titanate coupling agent on rheological behaviour, dispersion characteristics and mechanical properties of talc fiilled polypropylene", ***European Polymer Journal,*** 36, 789-801, (2000).

25) CHUANZHI, Z., FUSHENG, Y. LI-QUN, W., KEHUA, T., "Compositional Differences of Propylene–Ethylene Block Copolymers Manufactured by Degradation and Hydrogenation Techniques", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 101, 3301-3306, (2006).

26) CLAYFIELD, T. E. , "Kuntstoff-Keratıonen nach Mass", ***Kunststoffe 85,*** 8, 1038-1046, (1995).

27) CORNELIA, V., "Handbook of Polyolefıns", Second Edition, ***Marcel Dekker, Inc.,*** ISBN 0-8247-8603-3, (2000).

28) ÇETİNEL, H., "Polietilen ve Polipropilenin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi", ***7 DEU Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi,*** 2, 79-87, (2000).

29) DASARI, A., ROHRMANN, J., MISRA, R. D. K., "Microstructural aspects of surface deformation processes and fracture of tensile strained high isotactic polypropylene", ***Materials Science and Engineering,*** 358, 372-383, (2003).

30) DEMİR, H., BALKÖSE, D. ÜLKÜ, S., "Influence of surface modification of fillers and polymer on flammability and tensile behaviour of polypropylene-composites", ***Polymer Degradation and Stability,*** 91, 1079-1085, (2006).

31) DEMİRER, H., "Polimer Yapısı ve Özellikleri-1", ***Plastik ve Ambalaj Teknolojisi,***48, 64-72, (2000).

32) DIEZ- GUTIERREZ, S., RODRIGUEZ-PEREZ, M. A., DE SAJA, J. A. VELASCO, J. I., "Dynamic mechanical analysis of injection-moulded discs of polypropylene and untreated and silane-treated talc-filled polypropylene composites", ***Polymer,*** 40, 5345-5353, (1999).

33) DPT, 2001a, "Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu", http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/sanayiha/oik629.pdf , [Online], **(Ziyaret Tarihi: 30/08/2007)**.

34) DPT, 2001b, "Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Plastik Ürünleri Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu", http://ekutup.dpt.gov.tr/imalatsa/plastik/oik563.pdf , [Online], **(Ziyaret Tarihi; 30/08/2007).**

35) DPT, 2007, " Dokuzuncu Beş Yıllık Kalkınma Planı, Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu", http://plan9.dpt.gov.tr/oik44_kimya/44kimyasanayii_5PetrokimyaSanayiiEklerEK-b2.pdf, [Online], **(Ziyaret Tarihi: 13/07/2007)**.

36) DURAN, M., "Plastik Boru Sektör Raporu", ***DIŞ TİCARET ARAŞTIRMA SERVİSİ,*** (2005).

37) FISCHER, G., "Deformations- und Versagensmechanismen von isotaktischem Polypropylen (i-PP) oberhalb der Glasübergangstemperatur", Doktora Tezi, ***Universitaet Stuttgart,*** Stuttgart, (1988).

38) FRANCIS, M. M., "Polypropylene and Thermoplastic Olefin Nanocomposites", ***Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology,*** 3015-3030, (2004).

39) FRIEDRICH, K., "Über den Einfluss der Morphologie auf Festigkeit und Bruchvorgaenge in isotischem Polypropylen", Doktora Tezi, ***Ruhr-Universitaet,*** Bochum, (1978).

40) GACHTER, R. and MÜLLER, H., "Plastics Additives Handbook", Third edition, KLEMCHUK, P.P., ***Hanser Publishers,*** 525-535, (1990).

41) GROENEWOUD, W.M., "Characterisation of Polymers by Thermal Analysiss", ***Elsevier,*** ISBN 0-444-50604-7, (2001).

42) GUERRICA- E.G., EGUIAZABAL, J. I., NAZABAL, J., "Influence of Molding Conditions and Talc Content On The Properties of Polypropylene Composites", ***European Polymer Journal,*** 34, No:8, 1213-1219, (1998).

43) GÜLER, Ç., ÇOBANOĞLU, Z., "Plastikler", ***T. C. Sağlık Bakanlığı No: 46,*** Ankara, (1987).

44) HADAL, R. S., DASARI, A., ROHRMANNB, Y. MISRA, R. D. K., "Effect of wollastonite and talc on the micromechanisms of tensile deformation in polypropylene composites", ***Materials Science and Engineering,*** 372, 296-315, (2004).

45) HATTOTUWA, G.B.P., ISMAIL, H., BAHARIN, A., "Comparison of the mechanical properties of rice husk powder filled polypropylene composites with talc filled polypropylene composites", ***Polymer Testing,*** 21, 833-839, (2002).

46) HIRONARI, S., TAKAO, U. HIDEAKI, N. " Lamellar morphologies of melt-crystallized polyethylene, isotactic polypropylene and ethylene-propylene copolymers by the $RuO_4$ staining technique", ***Polymer***, 27, 1497-1503, (1986).

47) HOLMAN, J. P., "Experimental Methods for Engineers ", Sixth Edition, ***McGraw-Hill,*** ISBN 0-07-029666-9, (1994).

48) HSIEN-TANG, C. and WEI-MING, C., "Study of Grafting Propylene–Ethylene Block Copolymer", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 68, 977-988, (1998).

49) HUMBEECK, E., "Polypropylene – A Material of Choice for Medical and Pharmaceutical Applications", http://www.touchbriefings.com/pdf/753/mdev02_p_humbeeck.pdf, [Online], **(Ziyaret Tarihi: 15 / 07 / 2007).**

50) ISO 179, "Plastics - Determination of Charpy impact strength", **ISO,** Switzerland, (1993).

51) ISO 527-1, "Plastics - Determination of tensile properties - Part 1: General Principles", **ISO,** Switzerland, (1993).

52) ISO 527-2, "Plastics - Determination of tensile properties - Part 1: Test conditions for moulding and extrusion plastics", **ISO,** Switzerland, (1993).

53) ISO 1133, " Plastics - Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of the thermoplastics", **ISO,** Switzerland, (1997).

54) KARAARSLAN, Ö., 2007, Plastik Malzemeler [online], TurkCADCAM.net, http://www.turkcadcam.net/rapor/plastikler/index.html (**Ziyaret tarihi: 28 Mayıs 2007**).

55) KARGER, J. K., "Polpropylene An A-Z reference", First edition, ***Kluwer Academic Publishers,*** 243-246, 447, 575-578, 917, (1999).

56) KARGER, J. K., "Polypropylene Structure, blends and composites - Volume1 Structure and Morphology", First edition, ***Chapman and Hall,*** 4, 6, 7, ISBN 0 412 58430 1, (1995a).

57) KARGER, J. K., "Polypropylene Structure, blends and composites - Volume3 Composites", First edition, ***Chapman and Hall,*** 5, ISBN 0 412 61430 8, (1995b).

58) KARGER, J. K., "Polypropylene An A-Z reference", ***Kluwer Academic Publishers***, 58, 150, 151, 240-246, 447, 715, 917, ISBN 0 412 80200 7, (1999).

59) KARRAD, S., CUESTA, J-M. L., CRESPY, A., "Influence of a fine talc on the properties of composites with high density polyethylene and polyethylene/polystyrene blends", ***Journal of Materials Science,*** 33, 453-461, (1998).

60) KESKİN, Ş., "Plastik Bilimi ve Teknolojisine Bölüm I Plastik İşleme Teknikleri ve Kalite Kontrol", ***TMMOB Kimya Mühensileri Odası,*** (1989).

61) KIMBERLY A.C., FRANK, S. B., PATRICK, B. GARY, M. B., "Semicrystalline Blends of Polyethylene and Isotactic Polypropylene: Improving Mechanical Performance by Enhancing the Interfacial Structure", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 38, 108-121, (2000).

62) KRISHNASWAMY, R. K., LAMBORN, M. J. "The Influence of Process History on the Ductile Failure of Polyethylene Pipes Subject to Continuous Hydrostatic Pressure", ***Advances in Polymer Technology***, 24, 3, 226–232 (2005).

63) LEONG, Y.W., ABU BAKAR, M.B., MOHD ISHAK, Z.A, ARIFFIN, A., PUKANSKY, B., "Comparison of the Mechanical Properties and Interfacial Interactions Between Talc, Kaolin, and Calcium Carbonate Filled Polypropylene Composites", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 91, 3315-3326, (2004a).

64) LEONG, Y.W., MOHD ISHAK, Z.A, ARIFFIN, A., "Mechanical and Thermal Properties of Talc and Calcium Carbonate Filled Polypropylene Hybrid Composites", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 91, 3327–3336, (2004b).

65) LIANG, J.Z. and NESS, J.N., "Influence of the extrusion conditions on the flow behaviour of polystyrene melts", ***Journal of Materials Processing Technology,***69, 50-54, (1999).

66) LOOS, J., "Kristallisation, Morphologie und Mechanische Eigenschaften von syndiotaktischem Polypropylen (sPP)", Doktora Tezi, ***Universitaet Dortmund,*** Dortmund, (1996).

67) MARERI, P., BASTIDE, N. B., CRESPY, A., "Mechanical Behavıour of Polypropylene Composites Containing Fine Mineral Filler: Effect of Filler Surface Treatment", ***Composites Science and Technology,*** 58, 747-752, (1998).

68) MARISA, C. G. R., ANTONIO, H . M. F. T. S., FERNANDA, M. B.C., ANA LUCIA, N. S., "Study of composites based on polypropylene and calcium carbonate by experimental design" ***Polymer Testing,*** 24, 1049-1053, (2005).

69) MARŞOĞLU, M., "Plastik Malzemeler ", ***Arpaz Matbaacılık Tesisleri,*** (1986).

70) MARŞOĞLU, M., "Plastiklerde Yapı Özellik İlişkisi", Meslekiçi Eğitim Programı Plastik Teknolojisi Seminer Notları, ***TMMOB Istanbul Şubesi,*** (1992).

71) MASPOCH, M. L., GAMEZ, J. P., GIMENEZ, E. SANTANA, O. O., GORDILLO, A., "Influence of Processing on Ethylene-Propylene Block Copolymers: Structure and Mechanical Behavior", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 93, 2866-2878, (2004).

72) MENGES, G. A., "Werkstoffkunde Kuntstoffe ", 4. Auflage, ***Carl Hanser Verlag,*** ISBN 3-446-19600-5, (1998).

73) MICHEALI, W. and et al, "Technologie der Kunststoffe: Lern- und Arbeitsbuch für die Aus- und Weiterbildung ", 2. Auflage, ***Carl Hanser Verlag,*** ISBN 3-446-19372-3, (1998).

74) MILLER, C. R., "Polypropylen -World Market For Polypropylene Use Topped 35 Billion lb. in 1996", ***Modern Plastics,*** B-6, (1997).

75) MISRA, R. D. K., NERIKAR, P., BERTRAND, K. MURPHY, D., "Some aspects of surface deformation and fracture of 5–20% calcium carbonate-reinforced polyethylene composites", ***Materials Science and Engineering,*** 384, 284-298, (2004).

76) MOORE, E. P., "Polypropylene Handbook", First edition, ***Hanser Publishers,*** 90, 92, 94, 227, (1996).

77) NAIKI, M., FUKUI, Y., MATSUMURA, T., NOMURA, T., MATSUDA, M., "The Effect of Talc on the Crystallization of Isotactic Polypropylene", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 79, 1693-1703, (2001).

78) NEISSL, W., LEDWINKA, H., "Polypropylen- die Zukunft hat gerade begonnen", ***Kunststoffe 83***, 8, 577-579, (1993).

79) NIRAJ, D., "The Effect Of Fillers On The Mechanical and Thermal Properties Of High Density Polyethylene", Doktora Tezi, ***University of Massachusetts Lowel,*** 9-14, (1997).

80) OSMAN, M. A., AYMAN, A., ULRICH, W. S., "Influence of excessive filler coating on the tensile properties of LDPE–calcium carbonate composites", ***Polymer,*** 45, 1177-1183, (2004).

81) ÖKSÜZ, M., "Polipropilenin Yapı ve Özellik İlişkileri", ***Plastik ve Ambalaj Teknolojisi***, 52, 102-107, (2000).

82) PİŞKİN, E., "Polimer Teknolojisine Giriş", Birinci Baskı, ***İnkılap Kitapevi Yayın Sanayi ve Ticaret A.Ş.,*** 1-5, (1987).

83) RABELLO, M. S., WHITE J. R., "Photodegradation of Polypropylene Containing a Nucleating Agent", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 64, 2505-2517, (1997).

84) RITVA, P., TAITO, V., ARJA, L. "Microstructural analysis of polyprpylenes produced with heterogeneous Ziegler-Natta catalysts", ***Polymer,*** 34, 12, 2488-2494, (1993).

85) ROGER, A. P., "Macromorphology of Polypropylene Homopolymer Tacticity Mixtures", ***Journal of Polymer Science***, 38, 1947-1964, (2000).

86) SAVAŞÇI, Ö.T., UYANIK, N., AKOVALI, G., "Ana Hatları İle Plastikler ve Plastik Teknolojisi", İkinci Baskı, ***Pagev Yayınları,*** 8-20, 96-98, 105, 405, (2002).

87) SCHMIDEL, H., "Handbuch der Kuntstoffprüfung", ***Carl Hanser Verlag,*** ISBN 3-446-16336-0, (1992).

88) SHIMADZU Web Sayfası, http://www.shimadzu.com/products/lab/thermal/oh80jt0000001aqq.html, [online], (*Ziyaret tarihi: 15/09/2007*).

89) SILVA, A. L. D., ROCHA, M. C. G. MORAES, M. A. R., VALENTE, C. A. R., "Mechanical and rheological properties of composites based on polyolefin and mineral additives", ***Polymer Testing,*** 21, 57-60, (2002).

90) STRONG, A. B., "Materials and Processing ", Second Edition, ***Prentice Hall,*** ISBN 0-13-21626-7, (2000).

91) SUN, Z., YU, F., QI, Y., " Characterization, morphology and thermal properties of ethylene-propylene block copolymers", ***Polymer***, 32, 6, 1059-1064, (1991).

92) ŞAHİN, Ş. and YAYLA, P., "Effects of processing parameters on the mechanical properties of polypropylene random copolymer", ***Polymer Testing,*** 24, 1012-1021, (2005).

93) ŞAHİN, Ş., "Polipropilen Random Kopolimer (PPRC) Boruların Mekanik Özelliklerine Etki Eden Parametrelerin İncelenmesi", Doktora Tezi, ***Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*** İzmit, 1-24, (2002).

94) ŞAHİN, Ş., "Ultraviyole (UV) Işının Polietilen (PE) Doğalgaz Borularının Mekanik Özelliklerine Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, ***Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*** İzmit, 4-10, (1996).

95) ŞAHİN, Ş., YAYLA, P., "Kalsiyum Karbonat Mineral Dolgu Maddesinin Polipropilen Plastik Boru Malzemesinin Performansına Etkisi", ***7th International Fracture Conferance,*** Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, 1007-1016, 19-21 October (2005).

96) ŞAHİN, T., " Çevresel Faktörler ve Soğuk Çekmenin Polistiren Malzemede Mekanik ve Isıl Özelliklere Etkileri", Doktora Tezi, ***Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, İzmit, (2004).

97) THIO, Y. S., ARGON, A. S., COHEN, R. E., "Role of interfacial adhesion strength on toughening polypropylene with rigid particles", ***Polymer,*** 45, 3139-3147, (2004).

98) TJONG, S. C. and LI, R. K. Y., "Mechanical Properties and Impact Toughness of Talc Filled $\beta$-Crystalline Phase Polypropylene Composites", ***Journal of Vinyl and Additive Tecnology,*** 3, No:1, 89-95, (1997).

99) TS 1004, "Plastikler- Charpy Darbe Mukavemetinin Tayini", **TSE,** Ankara, (1994).

100) TS 1149, "Plastikler- Termoplastik Maddelerden Enjeksiyon Kalıplama ile Deney Parçaları Hazırlanması", **TSE,** Ankara, (1978).

101) TS 1181, "Plastikler ve Ebonit- Batma Sertliğinin Durometre ile Tayini", **TSE,** Ankara, (1999).

102) TS 1323, "Plastikler - Termoplastikler – Kütlesel Erime Akış Hızı (MFR) ve Hacimsel Erime Akış Hızı (MVR)' nin Tayini", **TSE,** Ankara, (1993).

103) TS 1398-1, "Plastikler- Çekme Özelliklerinin Tayini - Bölüm1: Genel Prensipler", **TSE,** Ankara, (1997).

104) TS 1398-2, "Plastikler- Çekme Özelliklerinin Tayini - Bölüm2: Kalıplama ve Ekstrüzyon Plastikleri için Deney Şartları", **TSE,** Ankara, (1997).

105) TS 1818, " Plastikler- Yoğunluk ve Bağıl Yoğunluk Tayini", **TSE**, Ankara, 1993.

106) TS 2629, "İstatistik - Test Sonuçlarının İstatiksel Yorumu - Ortalamanın Tahmini - Güven Aralığı", **TSE,** Ankara, (1977).

107) TS 3779, "Plastikler - Deney Parçalarının Makine ile İşlenerek Hazırlanması", **TSE,** Ankara, (1999).

108) TS 720, "Plastikler Şartlandırma ve Deney İçin Standart Atmosfer Şartları", **TSE,** Ankara, (1999).

109) TS 8084 ISO 4065, "Termoplastik Borular - Üniversal Et Kalınlıkları Çizelgesi", **TSE,** Ankara, (1998).

110) TS EN 921, " Plastik Boru Sistemleri – Termoplastik Borular – sabit Sıcaklıkta İç Basınca Mukavemetin Tayini", **TSE**, Ankara, (1997).

111) VELASCO, J. I., DE SAJA, J. A. MARTINEZ, A. B., "Crystallization Behavior of Polypropylene Filled with Surface-Modified Talc", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 61, 125-132, (1996).

112) WANG, Z., "Toughening and Reinforcing of Polypropylene", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 60, 2239-2243, (1996).

113) http://www.plastik-tr.com/index.php?option=com_content&task=view&id=5 &Itemid=6, [Online], (**Ziyaret Tarihi: 30/08/2007**).

114) PAGEV,http://www.pagev.org.tr/uploads/Plastik%20Sektoru%202007%20Yılı %203%20Aylik%20Degerleme%20Raporu.pdf. , [Online], (**Ziyaret Tarihi: 30/08/ 2007a**).

115) WEISSBACH, W. BLEYER, U., "Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung ", 10. Auflage, ***Friedr.Vieweg and Sohn Verlagsgesellschaft mbH,*** ISBN 3-528-74019-1, (1992).

116) WENDLANDT, W. W.M., "Thermal Methods of Analysis ", ***John Wiley and Sons,*** ISBN 0-471-93366-X, (1974).

117) WILLIAMS, J.G., "Fracture Mechanics of Polymers", Ellis Harwood Limited, ***John Wiley and Sons,*** ISBN 0-470-20013-8, (1987).

118) WINKEL, E., "Einfluss der Verarbeitung auf struktur und eigenschaften von extrudiertem Polypropylen", Doktora Tezi, ***Tecnische Hocshule Aachen,*** (1982).

119) YAŞAR, H., "Plastikler Dünyası", 2. Baskı, ***TMMOB Makine Mühensileri Odası***, 10-12, (2001).

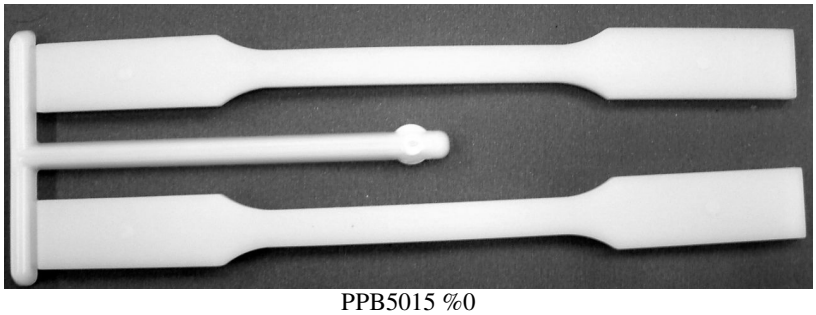
120) YAYLA, P., ŞAHİN, Ş., "Plastik Boruların Sıhhi Tesisat ve Isıtma Sistemlerinde Kullanımı", ***PAGEV Plastik Dergisi***, 64, 100-105, (2002).

121) YAYLA, P., ŞAHİN, Ş., "Polipropilen Random Kopolimerlerin Yaşlanması (Depolanması) ile Mekanik ve Fiziksel Özelliklerinde Meydana Gelen Değişimler", ***PAGEV Plastik Dergisi***, 24-133, (2003).

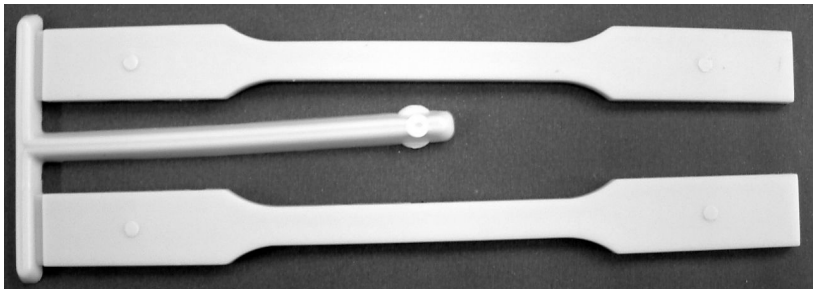
122) ZUIDERDUIN, W. C. J., WESTZAAN, C., HUETINK, J., GAYMANS, R. J., "Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles", ***Polymer,*** 44, 261-275, (2003).

**EKLER**

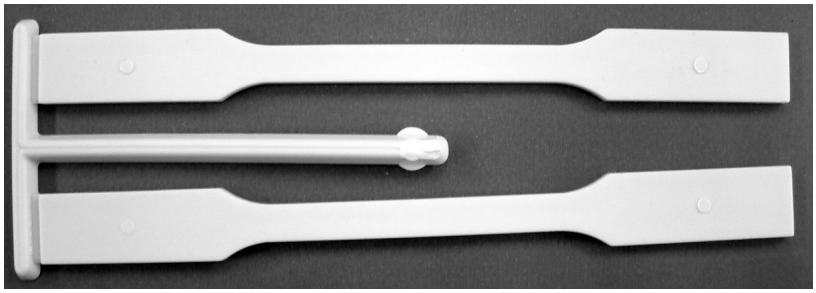
**EK-A**



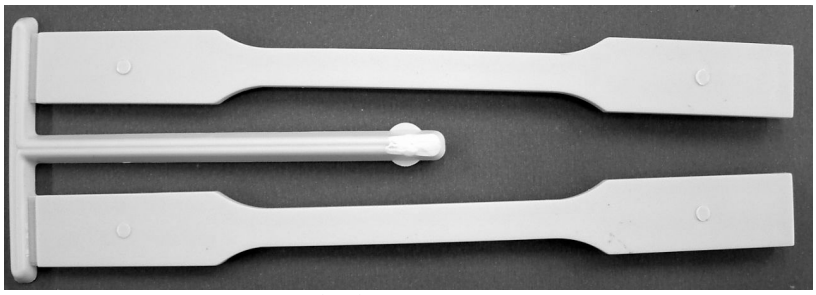
PPB5015 %0



PPB5015-Imercarb 1G %10



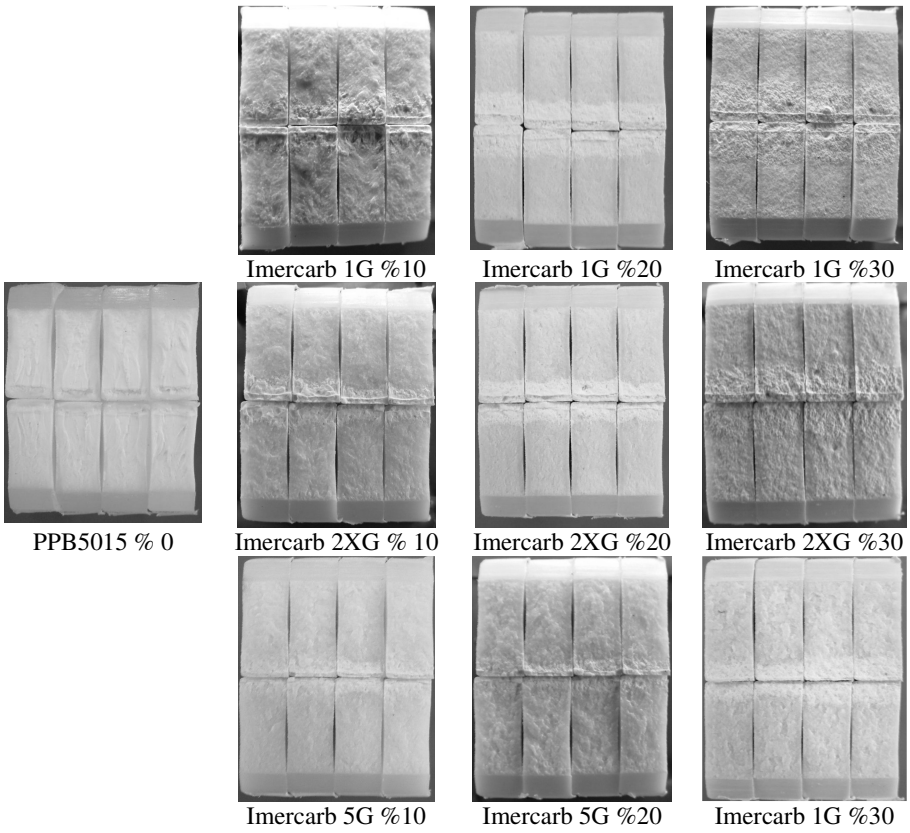
PPB5015-Imercarb 1G %20



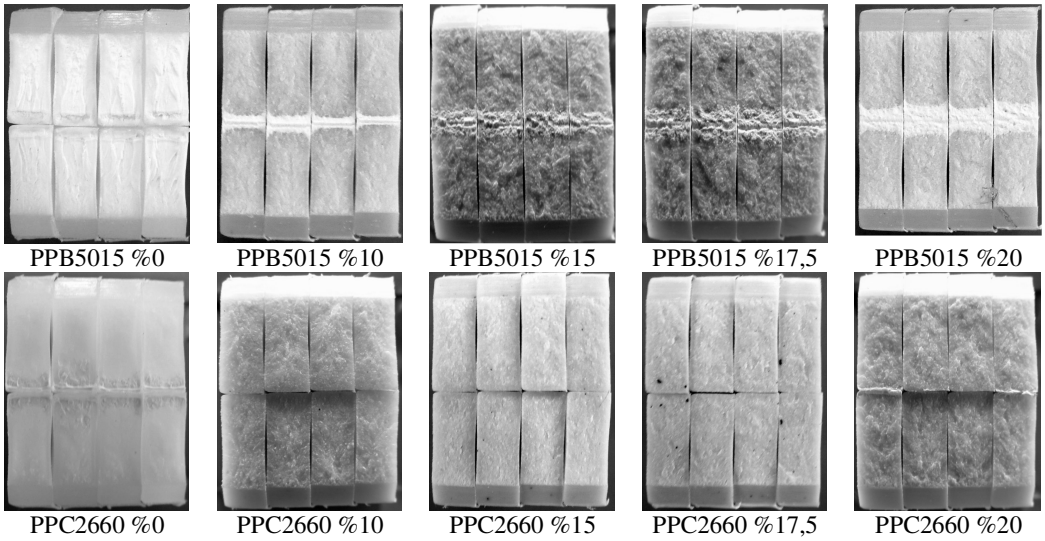
PPB5015-Imercarb 1G %30

Şekil A1: Katkısız ve Imercarb 1G katkılı PPB5015 karışımlarından elde edilen çekme numunelerinin enjeksiyon sonrası görünümleri

**EK:B-1**

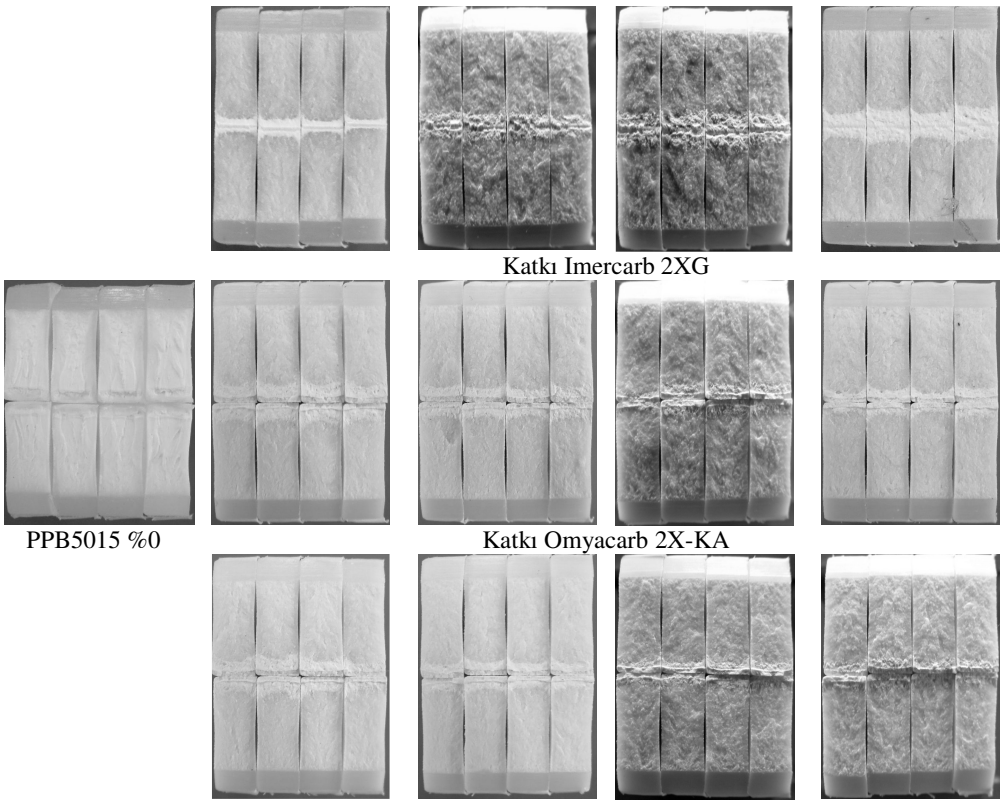



Şekil B1: Boru hammaddesinden elde edilen numunelerin çentik darbe deneyi sonrası kırılma yüzeyleri



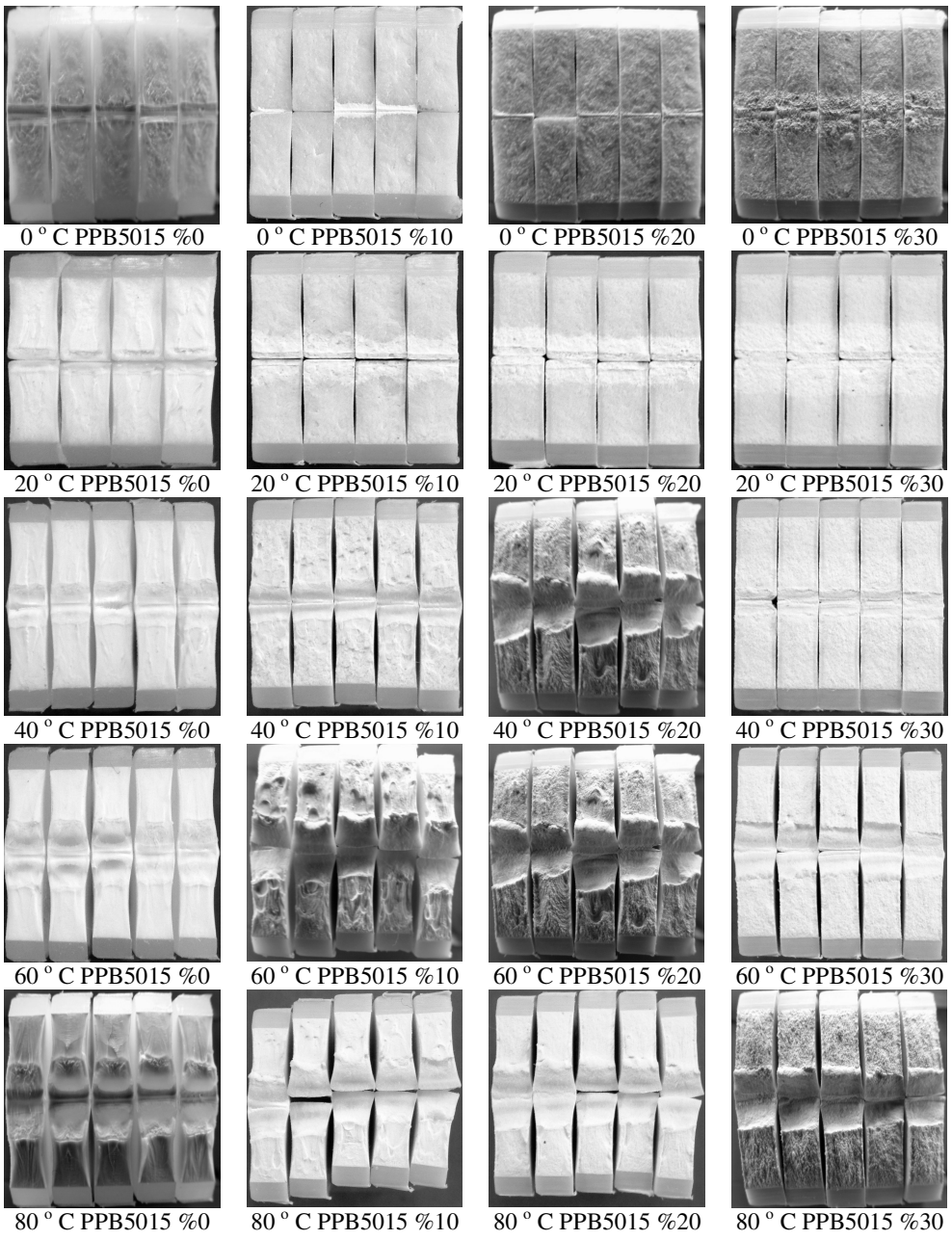

Şekil B2: Imercarb 2XG katkılı PPB5015 ve PPC2660 hammaddelerden elde edilen numuneleri Charpy çentik darbe deneyi sonrası kırılma yüzeylerinin görünümü

**EK:B-2**



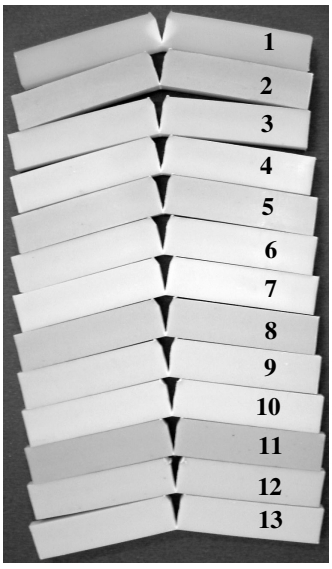

Şekil B3: PPB5015 ile farklı minerallerin karışımlarından elde edilen numunelerin çentik darbe deneyi sonrası kırılma yüzeylerinin makro yapısı

**EK:B-3**




Şekil B4: PPB5015-Imercarb 1G karışımlarından elde edilen numunelerle farklı sıcaklıklarda yapılan Charpy deneyi sonrası kırılma yüzeylerinin makro yapısı

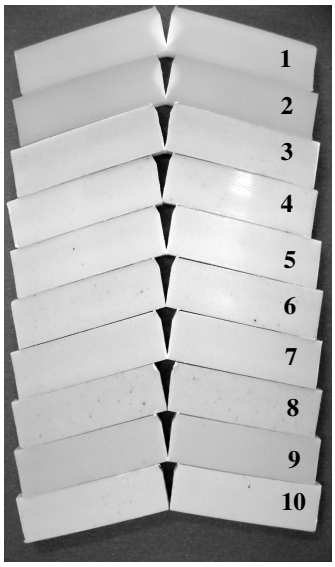
**EK:B-4**




1)PPB 5015 %0
2)PPB5015 Imercarb 2XG %10
3)PPB5015 Omyacarb 2X-KA %10
4)PPB5015 Turkcarb 2 %10
5)PPB5015 Imercarb 2XG %15
6)PPB5015 Omyacarb 2X-KA %15
7)PPB5015 Turkcarb 2 %15
8)PPB5015 Imercarb 2XG %17,5
9)PPB5015 Omyacarb 2X-KA%17,5
10)PPB5015 Turkcarb 2 %17,5
11)PPB5015 Imercarb 2XG %20
12)PPB5015 Omyacarb 2X-KA %20
13)PPB5015 Turkcarb 2 %20



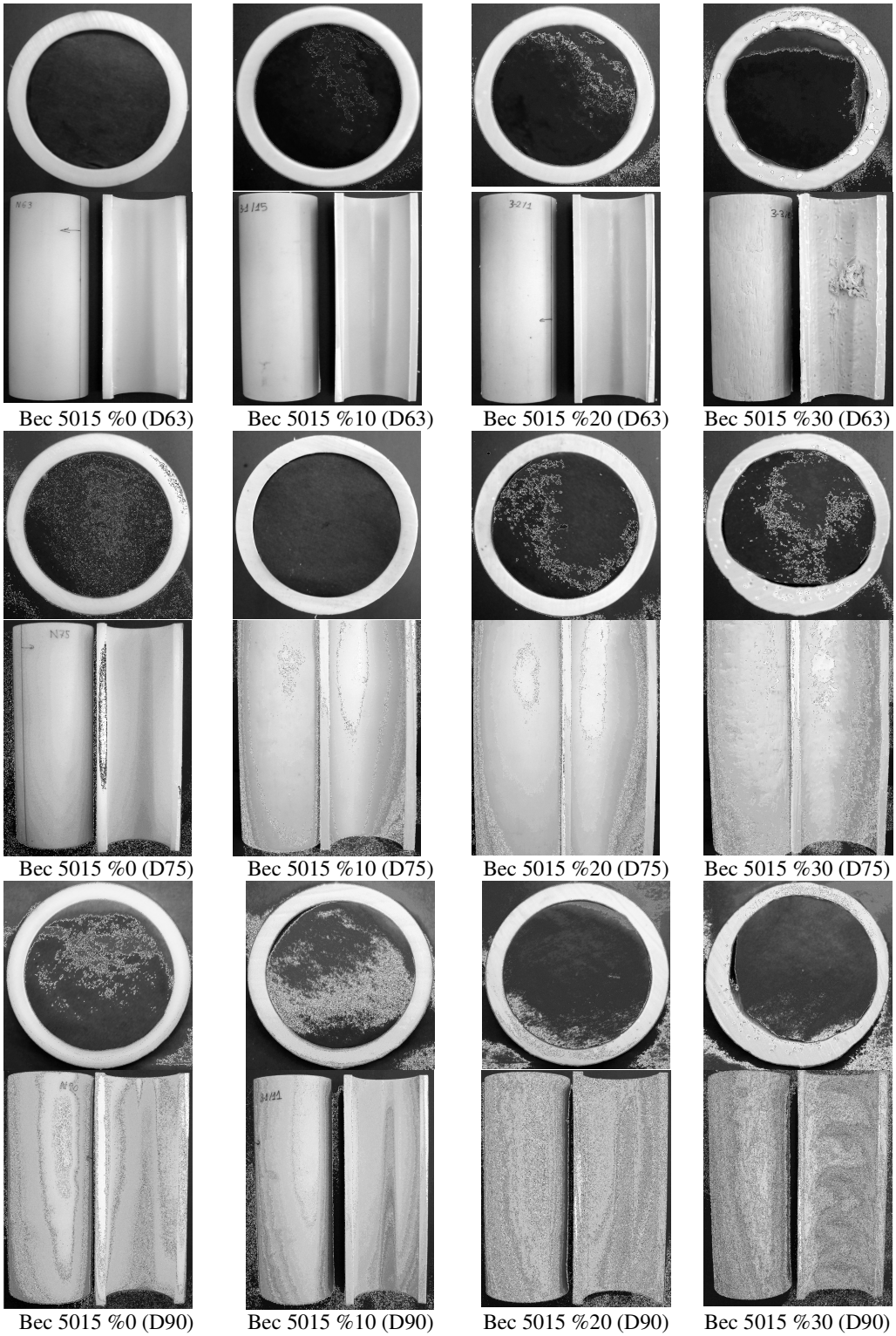

A)PPB 5015 %0
B)PPB5015-Imercarb 1G Makboru %10
C)PPB5015-Imercarb 1G Makdene %10
D)PPB5015-Imercarb1G Makdene %15
E)PPB5015-Imercarb1G Makdene %17,5
F)PPB5015-Imercarb 1G Makboru %20
G)PPB5015-Imercarb 1G Makdene%20
H)PPB5015-Imercarb 1G Makboru %30




1)PPB 5015 %0
2PPC 2660 %0
3)PPB 5015 – Imercarb 2XG %10
4)PPC 2660 – Imercarb 2XG %10
5)PPB 5015 – Imercarb 2XG %15
6)PPC 2660 – Imercarb 2XG %15
7)PPB 5015 – Imercarb 2XG %17,5
8)PPC 2660 – Imercarb 2XG %17,5
9)PPB 5015 – Imercarb 2XG %20
10)PPC 2660 – Imercarb 2XG %20

Şekil B5: Farklı minerallerin aynı hammadde ile, farklı makinelerde üretilen hammaddelerden elde edilen numuneler ve aynı mineraller ile farklı hammaddelerin karışımlarından üretilen numunelerin darbe deneyi sonrası görünümleri

**EK:C-1**



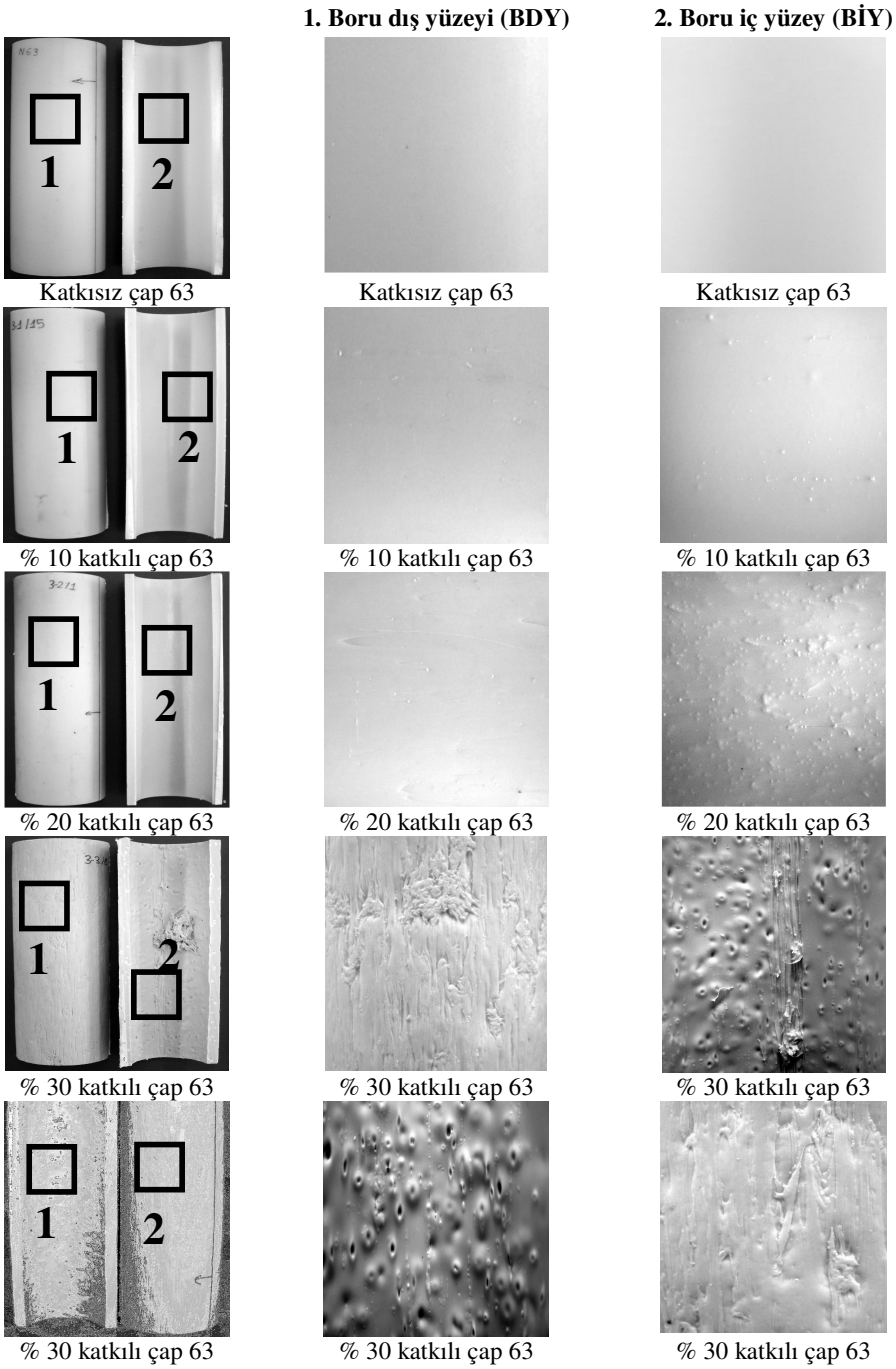
Bec 5015 %0 (D63) Bec 5015 %10 (D63) Bec 5015 %20 (D63) Bec 5015 %30 (D63)

Bec 5015 %0 (D75) Bec 5015 %10 (D75) Bec 5015 %20 (D75) Bec 5015 %30 (D75)

Bec 5015 %0 (D90) Bec 5015 %10 (D90) Bec 5015 %20 (D90) Bec 5015 %30 (D90)

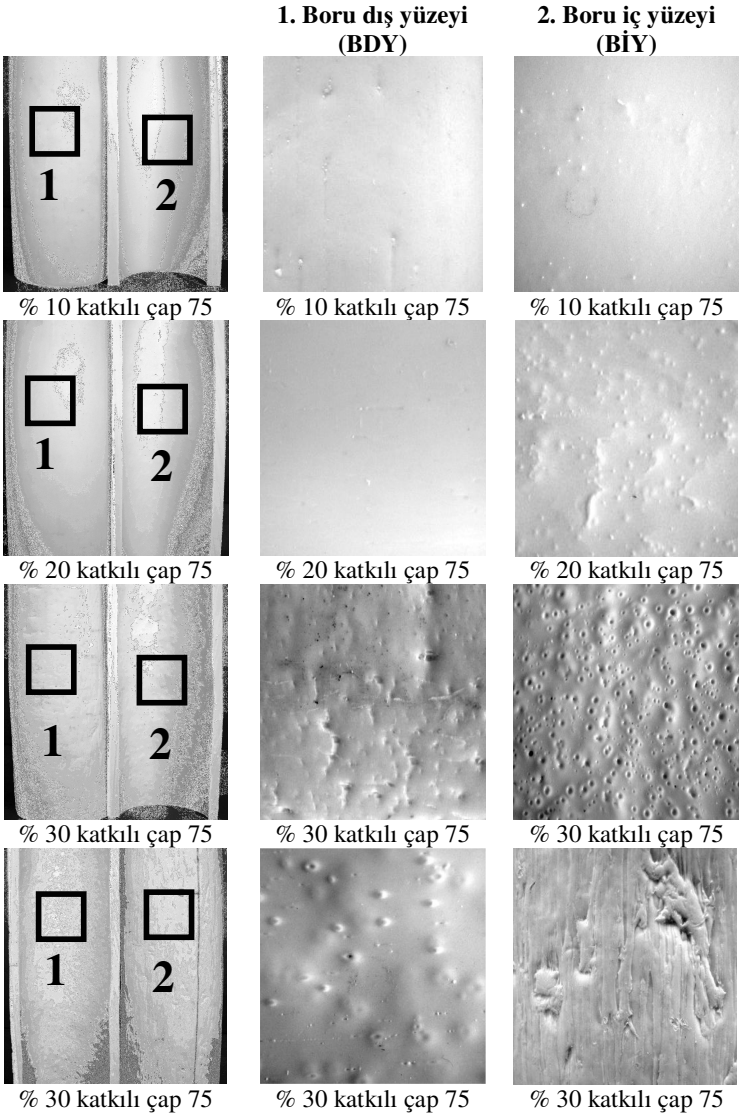
Şekil C1: Katkısız ve Imercarb 1G katkılı PPB5015 karışımları ile üretilen boruların farklı çapta ve farklı % hacim oranında göre üretim sonrası görünümleri

**EK:C-2**



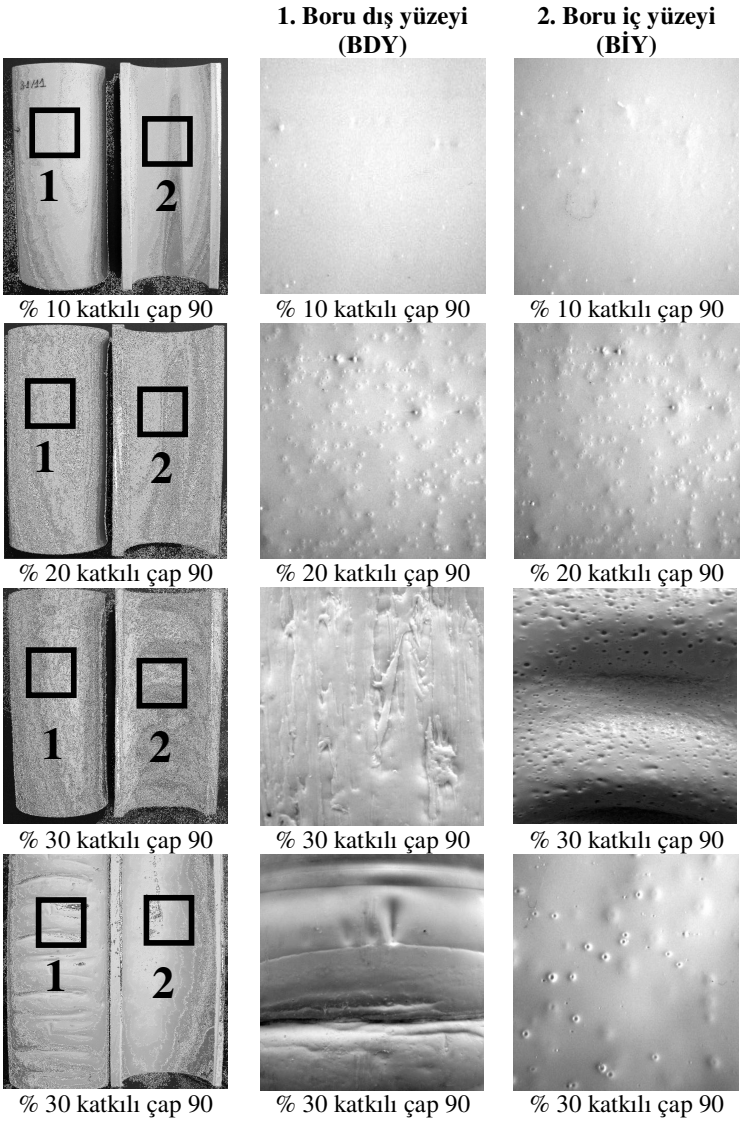

Şekil C2: Katkısız ve Imercarb 1G katkılı PPB5015 karışımlarından üretilen $\Phi$ 63 mm çaplı boruların yüzeylerinin makro resimleri

**EK:C-3**



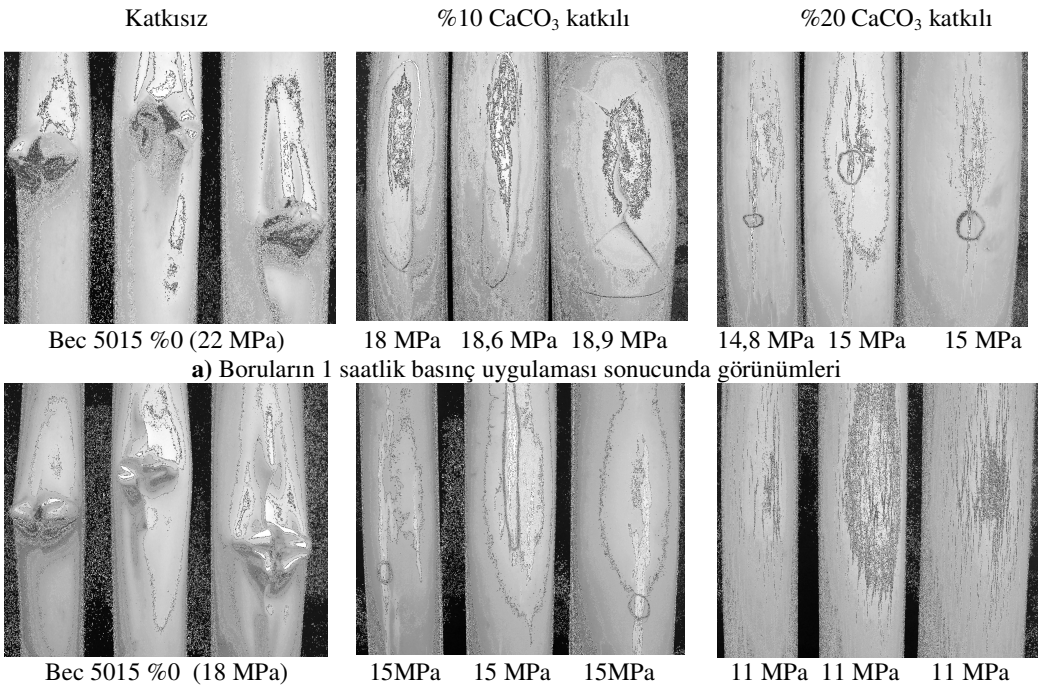

Şekil C3: Imercarb 1G katkılı PPB5015 karışımlarından üretilen $\Phi$ 75 mm çaplı boruların yüzeylerinin makro resimleri

**EK:C-4**




Şekil C4: Imercarb 1G katkılı PPB5015 karışımlarından üretilen $\Phi$ 90 mm çaplı boruların yüzeylerinin makro resimleri

**EK:C-5**




**a)** Boruların 1 saatlik basınç uygulaması sonucunda görünümleri

**b)** Boruların 50 saat ve üzeri iç basınç denemeleri sonrası görünümleri

Şekil C5: Borularda basınç testleri sonrasında meydana gelen hasarlar (her resimde soldan sağa $\Phi$ 63, 75, 90)

**EK: D**

Tablo D1: Katkısız ve $CaCO_3$ katkılı boruların üretim maliyetleri

| Boru Dış Çapı | Mineral Oranı | Hammadde | Mineral | Harman | Boru Ekstrüzyon | Toplam Maliyet |
|---|---|---|---|---|---|---|
| mm | Hacimce % | YTL/m | YTL/m | YTL/m | YTL/m | YTL/m |
| 63 | 0 | 3,142 | 0 | 0 | 0,656 | 3,798 |
| 75 | | 4,392 | 0 | 0 | 0,918 | 5,310 |
| 90 | | 6,355 | 0 | 0 | 1,322 | 7,677 |
| 63 | 10 | 2,827 | 0,053 | 0,702 | 0,555 | 4,138 |
| 75 | | 3,953 | 0,074 | 0,982 | 0,777 | 5,786 |
| 90 | | 5,718 | 0,108 | 1,420 | 1,119 | 8,365 |
| 63 | 20 | 2,513 | 0,106 | 0,819 | 0,479 | 3,918 |
| 75 | | 3,514 | 0,149 | 1,146 | 0,671 | 5,479 |
| 90 | | 5,082 | 0,215 | 1,657 | 0,966 | 7,920 |
| 63 | 30 | 2,201 | 0,160 | 0,937 | 0,454 | 3,751 |
| 75 | | 3,075 | 0,223 | 1,309 | 0,636 | 5,243 |
| 90 | | 4,449 | 0,323 | 1,894 | 0,915 | 7,580 |

## ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Kocaeli'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli'de tamamladı. 2001 yılında öğrenime başlamış olduğu Süleyman Demirel Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünden 2005 yılında Makine Mühendisi olarak mezun oldu. Halen 2005 yılında girmiş olduğu Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde öğrencidir.