Karbon Fiber ve Elvaloy ile Takviyelendirilmiş Polipropilen/Poli(laktik asit) Karışımlarının Temas Açısı ve Islanabilirlik Özelliklerinin Araştırılması

Lemiye Atabek Savaş^{1,*}

^{1*} Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Kayseri, 38039, Türkiye (ORCID: 0000-0002-6504-5846) atabekl@erciyes.edu.tr

(İlk Geliş Tarihi 27.08.2021 ve Kabul Tarihi 07.09.2021)

(DOI: 10.29228/JCHAR.52480)

ATIF: Atabek L.Ş., Karbon Fiber ve Elvaloy ile Takviyelendirilmiş Polipropilen/Poli(laktik asit) Karışımlarının Temas Açısı ve Islanabilirlik Özelliklerinin Araştırılması. *Journal of Characterization*, (1)3, 122-130, 2021.

Öz

Bu çalışmanın amacı, polipropilen (PP)/poli(laktik asit) (PLA) karışımlarının temas açısı ve yüzey enerjisi özellikleri üzerine karbon fiber ve etilen-bütül akrilat ilavesinin etkilerinin incelenmesidir. PP'ye PLA ilave edildiğinde mekanik özelliklerde iyileşmeler beklemek mümkündür ve farklı uygulamalar için potansiyel kullanım alanı oluşmaktadır. Benzer sıcaklıklarda işlenmeleri ergiyik harmanlama ile üretimlerini de mümkün kılmaktadır. PP nonpolar, PLA ise polar yapıya sahip olduğundan üretimde uyumlaştırıcı kullanımı karışımın özelliklerini iyileştirmek için tercih edilmektedir. Karbon fiber ilavesi ile mekanik özelliklerde artış beklemek de doğaldır. Kompozitler ergiyik harmanlama yöntemi ile çift vidalı bir ekstrüder kullanılarak üretilmiştir. PP/PLA karışımları ağırlıkça %75-25 ve %25-75 olacak şekilde ayarlanmıştır. Karbon fiber ağırlıkça %5-10-20 ve 30 oranlarında karışımlara katılmıştır. Elvaloy ise uyumlaştırıcı olarak tüm bileşimler için 5 phr oranında kompozitlere ilave edilmiştir. Saf su ile yapılan ölçümlerde en yüksek temas açısı 88,12° ile saf PP'de, en düşük temas açısı ise 58,96° ile saf PLA'da elde edilmiştir. Uyumlaştırıcı içermeyen P75-L25 karışımı ile de diğer karışımlara oranla tüm sıvılar için en yüksek temas açısına ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Polipropilen, poli(laktik asit), Elvaloy, karbon fiber, temas açısı.

Investigation of Contact Angle and Wettability Properties of Polypropylene/Poly(lactic acid) Blends Reinforced with Carbon Fiber and Elvaloy

Abstract

The aim of this study is to examine the effects of carbon fiber and ethylene-butyl acrylate addition on the contact angle and surface energy properties of polypropylene (PP)/poly(lactic acid) (PLA) blends. When

PLA is added to PP, it is possible to expect improvements in mechanical properties and potential uses for different applications. Processing at similar temperatures also enables their production by melt blending. Since PP has a nonpolar structure and PLA has a polar structure, the use of compatibilizers in production is preferred to improve the properties of the blends. It is also natural to expect an increase in mechanical properties with the addition of carbon fiber. Composites were produced by melt blending method using a twin-screw extruder. PP/PLA blends were adjusted to be 75-25% and 25-75% by weight. Carbon fiber was added to the blends at 5-10-20 and 30% by weight. Elvaloy was added to the composites as a compatibilizer at a concentration of 5 phr for all compositions. In the measurements made with pure water, the highest contact angle was obtained for pure PP with 88,12°, and the lowest contact angle was obtained for pure PLA with 58,96°. With the P75-L25 mixture, which does not contain compatibilizer, the highest contact angle was achieved for all liquids compared to other mixtures.

Keywords: Polypropylene, poly(lactic acid), Elvaloy, carbon fiber, contact angle.

1. Giriş

İslanabilirlik, bir sıvının katı bir yüzey üzerinde yayılma eğilimi olarak tanımlanabilir [1]. Bir yüzeyin hidrofilik veya hidrofobik özellikleri, bir su damlası ile bir yüzey arasında yapılan temas açısı ile karakterize edilir. Temas açısı değeri 90°'den küçükse yüzey hidrofilik, temas açısı değeri 90°'den büyükse yüzey hidrofobiktir. Temas açısı 150° ile 180° arasında olan yüzeylere süperhidrofobik denir. Temas açısı, yüzey enerjisi, yüzeylerin ıslanabilirliği, sıvının viskozitesi, pürüzlülük, yüzey hazırlama şekli ve yüzey temizliği gibi çeşitli faktörlere bağlıdır ve farklı uygulamalar için önem arz etmektedir [2].

Poli(laktik asit) (PLA) bir çeşit lineer alifatik polyesterdir ve mısır ve şeker pancarı gibi bitkilerden elde edilebilir [3-4]. Bundan dolayı PLA, anti-mikrobiyal ve biyo-çözünürlük gibi avantajlı özelliklere sahip olup ambalaj ve biyomedikal uygulamalarda kullanım alanı bulabilmektedir [5]. Bununla birlikte oda sıcaklığında birçok termoplastiğe göre kırılğan olması ve hidrolize olabilmesi ise dezavantajlarıdır [6,7]. Polipropilen (PP) ise bir poliolefin olup, kimyasal kararlılık, yüksek ergime noktası, işlenme kolaylığı ve düşük maliyet gibi avantajlarından dolayı plastik ve kompozit sanayisinin birçok alanında kullanım alanı bulan bir polimerdir [8]. PP, PLA gibi biyo-uyumlu veya biyo-çözünür değildir, bununla birlikte tokluk ve abrazyon aşınma direnci gibi üstün yönleri mevcuttur [3,5]. Bu özellikler dikkate alındığında PP ile PLA'dan oluşacak karışımların, saf PP'den daha yüksek çekme mukavemeti ve saf PLA'dan daha yüksek tokluk, abrazyon aşınma direnci ve kimyasal kararlılık gibi avantajlar sunacağı açıktır. Ayrıca farklı uygulamalarda kullanmak amacı ile saf PP'nin biyo-uyumluluk veya biyo-çözünürlük gibi özelliklerinin iyileştirilmesi için de PLA ile alaşımla yapılabilir [9]. PP'nin PLA ile benzer sıcaklık aralığında işlenmesi ergime ile yapılacak alaşımlama yöntemlerine uygunluklarını da arttırmaktadır [10]. Sonuç olarak, uygun kompozisyonlarda yapılacak PP/PLA karışımları ile farklı alanlarda kullanılabilme potansiyeli olan plastik malzemelerin sentezlenmesi mümkündür.

PP nonpolar, PLA ise polar yapıya sahip olduğundan karıştırılmaları esnasında verimi düşük ara yüzey bağlantıları oluşabilmektedir [11]. Bu amaçla kullanılan uyumlaştırıcı kimyasallar ile daha iyi bir dağılım ve ara yüzey bağına ulaşılabilir [12]. Bugüne kadar birçok uyumlaştırıcı PP/PLA sistemi için denenmiş olup başarılı sonuçlara ulaşılmıştır. Bunlar içerisinde etilen-akrilat kopolimerleri ısı kararlılık ve işleme verimi anlamında faydalı sonuçlar göstermektedir. Yüksek polariteye sahip olmalarından ötürü de PP ve polietilen (PE) gibi poliolefinlerle birlikte birçok mühendislik plastiği ile kullanıma uygundur. Bu çalışmada kullanılan etilen-bütül akrilat, polar ve nonpolar yüzeylere yapışarak birleşme verimini arttıran bir uyumlaştırıcı olarak kullanılabilir. Böylece karışım ve kompozitlerin tokluk ve gerilme altında çatlak direnci de iyileşmektedir. Literatürde etilen-bütül akrilat ile yapılan uyumlaştırma işlemlerinde faydalı sonuçlara ulaşılmıştır [13-15]. Bahsedilen avantajlarından dolayı bu çalışmada ticari ismi Elvaloy 3427AC olan uyumlaştırıcı tercih edilmiştir. Elvaloy, yüksek polaritesinden dolayı katkı ilave verimini de arttırmaktadır. Bu çalışmada kullanılan karbon fiberler ile kullanılan uyumlaştırıcının benzer bir etki ile karışma verimini iyileştirdiği de düşünülmektedir.

Literatür incelendiğinde, ergiyik harmanlama yöntemi ile üretilen PP/PLA/karbon fiber/Elvaloy kompozitlerinin temas açısı ve ıslanma özelliklerinin incelendiği bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu çalışmada ağırlıkça farklı yüzdelerde (%5-10-20-30) karbon fiber ve 5 phr Elvaloy içeren PP/PLA karışımları ve kompozitleri, saf peletlerin ve ilave takviyelerin çift vidalı bir ekstrüderde karıştırılmasıyla

ergiyik harmanlama yöntemi ile üretilmiştir. Ardından enjeksiyon makinesinde kalıplama yapılarak temas açısı ölçümleri için gerekli numuneler hazırlanmıştır. Gonyometre cihazı yardımıyla temas açıları ölçülmüş, ardından yüzey enerjileri ilerleyen bölümlerde anlatılan prosedüre uygun şekilde hesaplanmış ve konsantrasyona bağlı yorumlar yapılmıştır. Çalışmayla birlikte, farklı polimer karışımlarının temas açısı ve karışma verimi üzerinde takviye fazı ve uyumlaştırıcı kullanımının önemi vurgulanmaya çalışılmıştır. Literatürde Elvaloy ile yapılan sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Çalışmayla, uyumlaştırıcının PP/PLA/karbon fiber kompozitlerinin yüzey özellikleri üzerine etkisi ilk kez vurgulanmış olmaktadır.

2. Materyal ve Metot

2.1 Kullanılan Malzemeler

Çalışmada kullanılan PP (Petoplen MH 418) Petkim A.Ş. (İzmir, Türkiye)'den temin edilmiştir. PP, 4.5 g/10 dak ergiyik akış indeksi, 0.905 g/cm³ yoğunluk ve 163 °C ergime sıcaklığına sahiptir. PLA (Ingeo 6202D) NatureWorks LLC (Amerika)'dan temin edilmiştir. Yoğunluğu 1.24 g/cm³, 15-30 g/10 dak ergime indeksi, 55-60 °C camsı geçiş sıcaklığına sahiptir. Karbon fiberler Dowaksa (Yalova, Türkiye)'den 6 mm uzunlukta kırılmış ve üzerleri poliüretan reçine kaplı formda alınmıştır. Karbon fiberlerin çekme mukavemeti 4200 MPa, yoğunluğu ise 1.76 g/cm³'tür. Etilen-bütül akrilat kopolimeri (EAC) DuPont şirketinden (Amerika) pelet formunda temin edilmiştir. Ticari ismi Elvaloy 3427AC olan uyumlaştırıcı 0.926 g/cm³ yoğunluğa, 4 g/10 dak ergime akış indeksine ve %27 bütül akrilat içeriğine sahiptir.

2.2 Karışımların ve Kompozitlerin Üretimi

Karışımlar ve kompozitler çift vidalı bir ekstrüder (Gülнар, Türkiye) kullanılarak ergiyik harmanlama yöntemi ile üretilmiştir. Ekstrüderin vidaları aynı yönde dönerek gerekli kesme gerilmesini üretmekte ve karışım verimini arttırmaktadır. Ekstrüderin vida çapı 16 mm ve vida uzunluğu/vida çapı oranı ise 40'tır. PP/PLA karışımları ağırlıkça %75-25 ve %25-75 olacak şekilde ayarlanmıştır. Karbon fiber ağırlıkça %5-10-20 ve 30 oranlarında karışımlara katılmıştır. Elvaloy ise uyumlaştırıcı olarak tüm bileşimler için 5 phr oranında kompozitlere ilave edilmiştir. Karıştırma önce PP, PLA, karbon fiber ve EAC 24 sa boyunca 80 °C'lik etüvde tutulmuşlar ve içerdikleri nem uzaklaştırılmıştır. Ekstrüderin sıcaklık bölgeleri kalıp çıkışında 210 °C'ye ulaşacak şekilde kademeli olarak artırılmıştır. Kalıptan çıkan karışım oda sıcaklığındaki bir su banyosundan geçirilerek katılaştırılmış ve ardından bir pelet makinesinde freze bıçağı ile kırılarak tekrar pelet formuna getirilmiştir. Kalıplamadan önce peletler 80 °C'lik etüvde 12 sa boyunca kurutulmuşlardır. Ardından masa üstü bir mikro enjeksiyon makinesi (Xplore IM 12, Hollanda) kullanılarak temas açısı testlerinde kullanılacak numune formunda kalıplanmışlardır. Örnek numune kırık kesit SEM görüntüleri Şekil 1'de verilmektedir. Enjeksiyon makinesinde kalıp sıcaklığı 25 °C, kovan sıcaklığı ise 210 °C olarak seçilmiştir. Kalıplama basıncı 7 bar'da sabitlenmiştir. Kontrol amaçlı olarak saf PLA ve PP de aynı aşamalardan geçirilerek kalıplanmıştır. Numuneler 30 mm çapında ve 8 mm yüksekliğinde silindirik şekilli olacak şekilde kalıplanmıştır. Temas açısı ölçülecek yüzeyleri kalıplamanın ardından kademeli olarak 2500 kum su zımparasına kadar parlatılmış ve yüzey pürüzlülüğünün etkisi minimize edilmiştir. Numune bileşimleri özet olarak Tablo 1'de verilmektedir.

Şekil 1. %30 karbon fiber içeren (a) %75 PP-%25 PLA, (b) %25 PP-%75 PLA numunelerinin kırık kesit SEM fotoğrafları ve karbon fiberlerin görüntüsü

Tablo 1. Çalışmada kullanılan numunelerin bileşimi

Karışım ve kompozitlerin tanımı	Numune kodu	Bileşim
PP-PLA-KF-EAC	P75-L25-K5-E	75/25/5/5
PP-PLA-KF-EAC	P75-L25-K10-E	75/25/10/5
PP-PLA-KF-EAC	P75-L25-K20-E	75/25/20/5
PP-PLA-KF-EAC	P75-L25-K30-E	75/25/30/5
PP-PLA-KF-EAC	P25-L75-K5-E	25/75/5/5
PP-PLA-KF-EAC	P25-L75-K10-E	25/75/10/5
PP-PLA-KF-EAC	P25-L75-K20-E	25/75/20/5
PP-PLA-KF-EAC	P25-L75-K30-E	25/75/30/5
PP-PLA-EAC	P75-L25-E	75/25/5
PP-PLA-EAC	P50-L50-E	50/50/5
PP-PLA-EAC	P25-L75-E	25/75/5
PP-PLA	P75-L25	75/25
PP-PLA	P50-L50	50/50
PP-PLA	P25-L75	25/75
Saf PP	PP100	100
Saf PLA	PLA100	100

KF: Karbon fiber, EAC: Elvaloy AC

2.3 Temas Açısı Ölçümleri ve Serbest Yüzey Enerjilerinin Hesaplanması

Temas açısı ölçümü, katıların yüzey enerjileri hakkında bilgi edinmek için en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Temas açısı değerlendirmesi ile katı yüzey enerjilerinin hesaplanması için kullanılan temel denklem Young formülüdür [16]:

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (1)$$

Denklem, bir katı, bir sıvı ve bir gaz fazının temas noktasında oluşan yüzey gerilimlerinin dengesinden türetilmiştir. Burada; γ_S , γ_L ve γ_{SL} (mJ/m²) sırasıyla katı, sıvı ve katı-sıvı arasındaki yüzey enerjileri, θ (°) ise sıvı ve katı yüzeyleri arasındaki temas açısıdır. Bu denklemde, γ_L ve θ ölçülebilir parametrelerdir, ancak γ_S ve γ_{SL} 'yi elde etmek için farklı yöntemlere ihtiyaç duyulur. Owens ve Wendt [17]'e göre bir katı veya bir sıvının yüzey enerjisinin polar ve dispersif kısımlardan oluştuğu varsayılır ve şu şekilde ifade edilebilir:

$$\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^P \text{ ve } \gamma_L = \gamma_L^D + \gamma_L^P \quad (2)$$

Burada; γ_L^D ve γ_L^P sırasıyla, dispersif ve polar kısımların yüzey enerjileridir. γ_{SL} şu şekilde yazılabilir:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} - 2\sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P} \quad (3)$$

W_A ; katı ve sıvı fazlar arasındaki “adezyon işi” (veya ara yüzey adezyon enerjisi) olarak tanımlanabilir ve şu şekilde formüle edilebilir:

$$W_A = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} = \gamma_L(1 + \cos \theta) \quad (4)$$

Denklem (3) ve (4)'ten bağıntı şu şekilde yazılabilir:

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} + 2\sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P} \quad (5)$$

Katı yüzey enerjileri (γ_S^D ve γ_S^P) katı ve farklı sıvılar arasındaki temas açısı değerleri ile ölçülebilir. İki bilinmeyen parametre bulunduğundan, eşitliği çözmek için polar ve dispersif bileşenleri bilinen en az iki sıvıya ihtiyaç duyulur. Genelde, saf su, glikol ve formamid polar sıvılar, diiyodometan ise dispersif olarak kullanılabilir [18]. Farklı sıvıların γ_L^D ve γ_L^P değerleri literatürden bilinmektedir. Zisman metodunda [19] ise, serbest yüzey enerjisinden farklı olan ve dispersif veya polar kısımlara ayrılmayan kritik bir yüzey ıslatma gerilimi (γ_C) tanımlanmaktadır. Zisman'a göre, $\cos \theta$ 'nın değişimi, bilinen bir sıvının yüzey gerilimine karşı çizdirilir. $\cos \theta=1$ ($\theta=0^\circ$) olarak tahmin edilen yüzey gerilimi değeri γ_C olarak adlandırılır.

Bu çalışmada, temas açısı ölçümleri, 22 °C'de ve atmosferik nem koşullarında optik bir gonyometre (Attension, Theta Lite 100, İsveç) üzerinde saf su kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Temas açıları, 30 saniye boyunca (saniyede ~ 12 ölçüm) gonyometre üzerindeki dijital kamera kullanılarak dinamik sesil damla metodu ile ölçülmüş ve toplanan verilerin ortalaması alınmıştır. Yukarıda bahsedilen Zisman ve Owens-Wendt (OWK) metodlarına [17,19] göre serbest yüzey enerjilerinin hesaplanabilmesi için temas açısı ölçümleri üç farklı sıvı; etilen glikol ($C_2H_6O_2$), formamid (CH_3NO) ve diiyodometan (CH_2I_2) kullanılarak tekrarlanmıştır. Her bir numune için numune pozisyonu değiştirilerek en az beş ölçüm alınmış ve standart sapmalar hesaplanmıştır. Bu çalışmada kullanılan test sıvılarının yüzey enerjileri Tablo 2'de verilmektedir.

Tablo 2. Kullanılan test sıvılarının yüzey enerjileri

Sıvı	γ_L^D (mJ/m ²)	γ_L^P (mJ/m ²)	γ (mJ/m ²)
Saf su [20]	21.80	51.00	72.80
Etilen glikol [20]	18.91	29.29	48.20
Formamid [18]	39.00	19.00	58.00
Diyyodometan [18]	50.80	0	50.80

3. Bulgular ve Tartışma

3.1 Temas Açıları ve Serbest Yüzey Enerjileri

Karışımların ve kompozitlerin dinamik sesil damla metodu ile elde edilen temas açıları Tablo 3'te verilmektedir. Deneyde farklı sıvılar kullanılarak elde edilen damla görüntüleri ise örnek numuneler için Şekil 2'de görülmektedir. Saf su ve diğer sıvılar ile yapılan ölçümlerde temas açılarının 90°'den küçük yani amfifilik karakterde olduğu görülmektedir. Saf su ile yapılan ölçümlerde en yüksek temas açısı 88,12° ile saf PP'ye aittir. En düşük temas açısı ise 58,96° ile saf PLA'da elde edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan hiçbir bileşimde hidrofobik karakter ($\theta > 90^\circ$) taşıyan bir yüzey özelliğine rastlanılmamıştır. Bununla birlikte hidrofobik karaktere en yakın temas açıları saf PP ve %75 PP-%25 PLA ve karbon fiber içeren numunelerde gözlenmiştir. Karbon fiber yüzeylerinin nonpolar yapısının da burada etkili olduğu düşünülmektedir [21].

Karışımların ve kompozitlerin ortalama temas açılarının alaşım bileşimlerine ve farklı test sıvılarına göre değişimi Şekil 3'te görülmektedir. Bileşimde daha fazla bulunan polimerin yüzey özellikleri karışım numunesinin özelliklerine de etki etmekte ve temas açısını karışım oranında değiştirmektedir. Buna göre bileşimde daha fazla PP (%75) içeren kompozitlerin, daha az PP içeren (%25) kompozitlere göre daha yüksek temas açısı verdiği görülmektedir. Saf su dikkate alındığında karbon fiber içeren P75-L25 numunelerinin temas açısı değerlerinin, saf PP hariç diğer tüm numunelerden daha yüksek temas açısı değerleri verdiği de Şekil 2 ve Şekil 3'te görülmektedir. Uyumlaştırıcı içermeyen P75-L25 karışımı ile de diğer karışımlara oranla tüm sıvılar için en yüksek temas açısına ulaşılmıştır. Şekil 3'ten de görülebileceği gibi, karışımlar içerisinde en düşük temas açısı ise tüm sıvılar için yine uyumlaştırıcı içermeyen P25-L75 karışımına aittir. Kompozitler içerisinde ise saf su ile yapılan ölçümlerde en yüksek temas açısı değerine P75-L25-K20-E numunesinde ulaşılmıştır. Karbon fiber konsantrasyonuna bağlı çok belirgin bir değişime rastlanılmamıştır. Sıvı özellikleri ve bilhassa yüzeylerde mekanik parlatma işleminden kaynaklanan mikro çizikler gibi geometrik faktörler bu tür dalgalanmalara sebep olabilmektedir. Özellikle gözle görülemeyen bu yüzey pürüzlülükleri, sıvı ile katı numune yüzeyi arasında hava boşlukları oluşmasına ve sıvı damlasının katı ile birlikte gaz üzerine oturmasına sebep olabilmekte ve sonuçları değiştirebilmektedir.

Tablo 3. PP-PLA-KF-EAC karışım ve kompozitlerinin temas açıları, kritik yüzey gerilimleri ve yüzey enerjileri

Numune kodu	Farklı sıvılarla elde edilen temas açıları (°)				Yüzey enerjisi parametreleri (mJ/m ²)			
	Saf su	Diiyodo- metan	Etilen glükol	Formamid	Zisman metodu	OWK metodu		
					γ_c	γ_S^D	γ_S^P	γ_S^{tot}
P75-L25-K5-E	85,26 ± 2,4	46,88 ± 4,1	66,55 ± 0,9	71,98 ± 4,4	23,276	32,421	1,672	34,093
P75-L25-K10-E	81,44 ± 6,1	49,04 ± 2,0	65,92 ± 2,4	65,64 ± 2,6	19,024	31,359	2,962	34,322
P75-L25-K20-E	86,18 ± 4,3	47,50 ± 2,6	68,97 ± 2,7	73,28 ± 4,7	21,770	31,588	1,407	32,995
P75-L25-K30-E	79,67 ± 2,7	46,14 ± 2,3	65,90 ± 3,3	69,75 ± 2,1	16,615	31,203	3,157	34,360
P25-L75-K5-E	76,36 ± 7,2	40,29 ± 2,0	60,54 ± 3,8	69,37 ± 4,2	22,784	33,472	3,251	36,723
P25-L75-K10-E	80,21 ± 5,5	42,84 ± 1,5	59,37 ± 2,5	68,25 ± 2,4	27,179	33,710	2,593	36,303
P25-L75-K20-E	70,96 ± 2,5	44,83 ± 0,8	56,33 ± 1,7	60,74 ± 4,7	18,272	32,480	5,885	38,365
P25-L75-K30-E	74,95 ± 5,0	40,80 ± 2,6	58,17 ± 2,1	65,77 ± 2,9	22,644	33,578	4,176	37,754
P75-L25-E	72,87 ± 4,2	49,55 ± 2,6	63,51 ± 4,1	68,81 ± 6,3	-1,100	28,516	5,811	34,327
P50-L50-E	75,52 ± 5,4	43,42 ± 1,6	60,49 ± 3,0	68,62 ± 2,8	20,012	32,347	4,038	36,385
P25-L75-E	75,48 ± 5,9	37,74 ± 2,1	59,83 ± 4,4	63,76 ± 4,4	26,168	35,706	3,353	39,059
P75-L25	77,88 ± 3,3	47,39 ± 1,4	68,64 ± 2,8	73,78 ± 2,2	5,751	29,367	3,406	32,772
P50-L50	76,88 ± 6,0	39,26 ± 1,8	64,16 ± 4,4	68,46 ± 3,9	19,671	33,741	3,000	36,741
P25-L75	71,21 ± 3,6	37,67 ± 2,0	49,25 ± 2,2	63,32 ± 4,6	30,675	35,532	4,911	40,443
PP100	88,12 ± 4,7	49,03 ± 1,1	71,64 ± 4,9	73,80 ± 3,9	19,190	30,684	1,260	31,944
PLA100	58,96 ± 4,6	37,51 ± 2,8	48,45 ± 2,5	52,76 ± 3,9	15,567	34,642	9,695	44,338

Şekil 2. Farklı test sıvılarıyla elde edilen damlaların %5 ve %20 karbon fiber içeren numuneler üzerindeki kamera görüntüleri ve temas açıları

Karbon fiber içeren kompozitlerin ve karbon fiber içermeyen karışımların ayrıca saf polimerlerin ortalama temas açılarının konsantrasyona ve farklı test sıvılarına ve göre değişimi Şekil 4'te görülmektedir. Şekil 4'ten de anlaşılacağı gibi genel olarak temas açılarının her bir numune için, diiyodometan, etilen glikol, formamid ve saf su sıralaması ile arttığı görülmektedir. Saf PLA ile elde edilen temas açısı değerinin bu çalışma kapsamında üretilen tüm numunelerden daha düşük bir değere sahip olduğu görülmektedir. Kullanılan test sıvısının türüne bağlı olarak da bu durum değişmemiştir.

Şekil 3. Karışımların ve kompozitlerin ortalama temas açılarının alaşım bileşimlerine ve farklı test sıvılarına ve göre değişimi: (a) saf su, (b) diiyodometan, (c) etilen glikol ve (d) formamid.

Şekil 4. (a) Karbon fiber içeren kompozitlerin, (b) karbon fiber içermeyen karışımların ve saf polimerlerin ortalama temas açılarının konsantrasyona ve farklı test sıvılarına göre değişimi

PP yapı olarak nonpolar, PLA ise polar karakter gösteren polimerlerdir ve uyumlaştırıcı kullanımı bu yüzden gereklidir. Uyumlaştırıcılar her iki tür polimer yüzeyine de yapışarak ara yüzey bağ direncini artırır ve karışımlarda arzu edilen mekanik ve yapısal özelliklerin kazanılmasına yardımcı olurlar. PP nonpolar

yapısından dolayı, PLA'ya göre daha düşük polar serbest yüzey enerjisi bileşeni, γ_L^P verecektir. Ayrıca %75 PP-%25 PLA-karışımlarının %25 PP-%75 PLA karışımlarından, içerdiği yüksek PP miktarından dolayı daha düşük polar bileşene sahip olduğu görülmektedir. PLA, 9,695 mJ/m² ile en yüksek polar bileşen ve en yüksek yüzey enerjisi değerini göstermiştir. Tüm bileşimler içerisinde en yüksek yüzey enerjisi ise P25-L75 karışımında ($\gamma_S^{tot}=40,443$ mJ/m²) bulunmuştur.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, ağırlıkça farklı yüzdelerde karbon fiber ve EAC içeren PP/PLA karışım ve kompozitleri ergiyik harmanlama yöntemi ile başarıyla üretilmiş, temas açısı ve yüzey enerjisi ölçümleri yapılarak bileşime göre çıkarımlarda bulunulmuştur. Tüm test sıvıları ile yapılan ölçümlerde temas açılarının 90°'den küçük yani amfifilik karakterde olduğu bulunmuştur. Bu durum, çalışmada kullanılan tüm kompozit ve karışım bileşimleri için üretilcek malzemelerin hidrofobik uygulamalarda kullanılamayacağını kanıtlar. Genel olarak temas açılarının her bir numune için, diiyodometan, etilen glikol, formamid ve saf su sıralaması ile arttığı bulunmuştur. Saf su ile yapılan ölçümlerde en yüksek temas açısı 88,12° ile saf PP'ye, en düşük temas açısı ise 58,96° ile saf PLA'ya aittir. Bu durum karışım bileşimlerine de yansımış olup, PP'nin yapı olarak nonpolar, PLA'nın ise polar karakter göstermesinden kaynaklanmaktadır. OWK metodu ile elde edilen polar bileşen değerleri ile de bu durum kanıtlanmaktadır. Uyumlaştırıcı içermeyen P75-L25 karışımı ile de diğer karışımlara oranla tüm sıvılar için en yüksek temas açısına ulaşılmıştır. Kompozitler içerisinde ise en yüksek temas açısı değerine saf su ile P75-L25-K20-E numunesinde ulaşılmıştır. Karbon fiber konsantrasyonuna bağlı çok belirgin bir değişime rastlanılmamış olup, bu durumun yüzeylerde mekanik parlatma işleminden kaynaklanan mikro çizikler gibi geometrik faktörlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. PP/PLA karışımları önemli avantajlar sunduğundan, farklı takviye ve uyumlaştırıcılarla yapılacak temas açısı ölçümleri ile yüzey özelliklerinin daha iyi anlaşılacağı umulmaktadır.

Kaynaklar

- [1] K. J. Kubiak, M. C. T. Wilson, T. G. Mathia and Ph. Carval, "Wettability versus roughness of engineering surfaces", *Wear*, 271, pp. 523-528, 2011.
- [2] Y. C. Jung and B. Bhushan, "Contact angle, adhesion and friction properties of micro- and nanopatterned polymers for superhydrophobicity", *Nanotechnology*, 17, pp. 4970-4980, 2006.
- [3] H. Kang, X. Lu and Y. Xu, "Properties of immiscible and ethylene-butyl acrylate-glycidyl methacrylate terpolymer compatibilized poly (lactic acid) and polypropylene blends", *Polym. Test.*, 43, pp. 173-181, 2015.
- [4] H. S. Lee and J. D. Kim, "Effect of a hybrid compatibilizer on the mechanical properties and interfacial tension of a ternary blend with polypropylene, poly(lactic acid), and a toughening modifier", *Polym. Composite*, 33(7), pp. 1154-1161, 2012.
- [5] S. A. Arvidson, K. C. Wong, R. E. Gorga and S. A. Khan, "Structure, molecular orientation, and resultant mechanical properties in core/sheath poly(lactic acid)/polypropylene composites", *Polymer*, 53, pp. 791-800, 2012.
- [6] S. Pivsa-Art, J. Kord-Sa-Ard, W. Pivsa-Art, R. Wongpajan, N. O-Charoen, S. Pavasupree and H. Hamada, "Effect of compatibilizer on PLA/PP blend for injection molding", *Energy Procedia*, 89, pp. 353-360, 2016.
- [7] A. K. Abay, M. B. Gebeyehu, H. K. Lin, P. C. Lin, J-Y. Lee, C-M. Wu, R-I. Murakami, and T-C. Chiang, "Preparation and characterization of poly(lactic acid)/recycled polypropylene blends with and without the coupling agent, n-(6-aminohexyl)aminomethyltriethoxy-silane", *J. Polym. Res.*, 23(198), pp. 1-12, 2016.
- [8] Z. Bai and Q. Dou, "Rheology, morphology, crystallization behaviors, mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/polypropylene/maleic anhydride-grafted polypropylene blends", *J. Polym. Environ.*, 26, pp. 959-969, 2018.

- [9] H. Ebadi-Dehaghani, M. Barikani, H. A. Khonakdar, S. H. Jafari, U. Wagenknecht and G. Heinrich, "On O₂ gas permeability of PP/PLA/clay nanocomposites: A molecular dynamic simulation approach", *Polym. Test.*, 45, pp. 139-151, 2015.
- [10] T-W. Lee and YG. Jeong, "Enhanced electrical conductivity, mechanical modulus, and thermal stability of immiscible polylactide/polypropylene blends by the selective localization of multi-walled carbon nanotubes", *Compos. Sci. Technol.*, 103, pp. 78-84, 2014.
- [11] H. Ebadi-Dehaghani, HA. Khonakdar, M. Barikani, SH. Jafari, U. Wagenknecht and G. Heinrich, "An investigation on compatibilization threshold in the interface of polypropylene/polylactic acid blends using rheological studies", *J. Vinyl. Addit. Techn.*, 22(1), pp. 19-28, 2016.
- [12] Q-W. Lu and CW. Macosko, "Comparing the compatibility of various functionalized polypropylenes with thermoplastic polyurethane (TPU)", *Polymer*, 45, pp. 1981-1991, 2004.
- [13] S. Wacharawichanant, P. Hoysang and S. Ratchawong, "Mechanical, thermal and morphological properties of poly(lactic acid)/ethylene-butyl acrylate copolymer nanocomposites", *Iop Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 223, pp. 1-10, 2017.
- [14] DJ. Daniel and K. Panneerselvam, "Abrasive wear of polypropylene/Cloisite 30B/Elvaloy AC 3427 nanocomposites", *J. Compos. Mater.*, 0(0), pp. 1-11, 2017.
- [15] DJ. Daniel and K. Panneerselvam, "Mechanical and thermal behaviour of polypropylene/Cloisite 30B/Elvaloy AC 3427 nanocomposites processed by melt intercalation method", *Trans. Indian Inst. Met.*, 70(4), pp. 1131-1138, 2017.
- [16] T. Young, "An Essay on the cohesion of fluids", *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 95, pp. 65-87, 1805.
- [17] F. M. Fowkes, "Calculation of work of adhesion by pair potential summation", *J. Colloid Interface Sci.*, 28, pp. 493-505, 1968.
- [18] Z. Yao, J. Y. Y. Heng, S. Lanceros-Méndez, A. Pegoretti, X. Ji, E. Hadjittofis, M. Xia, W. Wu and J. Tang, "Study on the surface properties of colored talc filler (CTF) and mechanical performance of CTF/acrylonitrile-butadiene-styrene composite", *J. Alloy Compd.*, 676, pp. 513-520, 2016.
- [19] W. A. Zisman, "Relation of equilibrium contact angle to liquid and solid constitution", *Advances in Chemistry*, 43, pp. 1-51, 1964.
- [20] S. C. Roh, E. Y. Choi, Y. S. Choi and C. K. Kim, "Characterization of the surface energies of functionalized multi-walled carbon nanotubes and their interfacial adhesion energies with various polymers", *Polymer*, 55, pp. 1527-1536, 2014.
- [21] S. Lee, K. Ko, J. Youk, D. Lim and W. Jeong, "Preparation and properties of carbon fiber/carbon nanotube wet-laid composite", *Polymers*, 11, 1597, pp. 1-11, 2019.