TMMOB Tekstil Mühendisleri Odası
UCTEA Chamber of Textile Engineers
Tekstil ve Mühendis
Journal of Textiles and Engineer

Yıl (Year) : 2021/4
Cilt (Vol) : 28
Sayı (No) : 124

***Araştırma Makalesi / Research Article***

# UYUMLAŞTIRICI KULLANIMI VE KİMYASAL BİLEŞİMİN POLİPROPİLEN/TERMOPLASTİK POLİÜRETAN KARIŞIMLARININ TEMAS AÇISI VE SERBEST YÜZEY ENERJİSİ ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

**Lemiye Atabek SAVAŞ***

Erciyes Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Kayseri, Türkiye

*Gönderilme Tarihi / Received: 19.08.2021*
*Kabul Tarihi / Accepted: 20.12.2021*

***ÖZET:*** Bu çalışmada, farklı ağırlık oranlarına (75/25 ve 25/75) sahip polipropilen/termoplastik poliüretan (PP/TPU) karışımları, uyumlaştırıcı olarak farklı oranlarda (0-3-5-7-9-11 phr) maleik anhidrit aşılı polipropilen (PP-g-MA) kopolimeri kullanılarak ergiyik harmanlama yöntemi ile üretilmişlerdir. Karışım polimerlerinin ağırlık oranlarının ve kullanılan uyumlaştırıcı konsantrasyonunun karışımların temas açısı ve serbest yüzey enerjileri özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. PP ve TPU karışımları TPU'nun maliyetini azaltmak, ayrıca çeşitli ısıl ve mekanik özellik kombinasyonları sağlamak amacıyla geliştirilmektedir. Bununla birlikte iki polimerin polarite farkı ve oluşan ara yüzey gerilimlerinden dolayı karıştırılmaları zordur. Karışım veriminin arttırılması, ayrıca ısıl ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla çok çeşitli uyumlaştırıcılar kullanılmakta olup, bunlardan birisi de PP-g-MA'dır. Çalışmayla birlikte, kan ve serum torbası, vb. sayısız kullanım alanı olan PP/TPU karışımlarının özellikle sıvı ile temas eden ortamlardaki yüzey ve temas açısı özelliklerine alaşım bileşimi ve uyumlaştırıcı kullanımının etkilerinin anlaşılması amaçlanmıştır. Ayrıca, temas açısı ölçümleri ile polimer karışımlarının karışım verimlerinin belirlenip belirlenemeyeceği konusunda çıkarımda bulunulmuştur. Etkili bir ara yüzey bağı için 9 phr PP-g-MA içeren %75 PP-%25 TPU bileşimli karışımın optimum olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Polipropilen, termoplastik poliüretan, temas açısı, serbest yüzey enerjisi.

# THE EFFECT OF THE USE OF COMPATIBILIZER AND CHEMICAL COMPOSITION ON THE CONTACT ANGLE AND SURFACE FREE ENERGY PROPERTIES OF POLYPROPYLENE/THERMOPLASTIC POLYURETHANE BLENDS

***ABSTRACT***: In this study, polypropylene/thermoplastic polyurethane (PP/TPU) blends of different weight ratios (75/25 and 25/75) were processed by melt blending using a maleic anhydride-grafted polypropylene (PP-g-MA) copolymer at different concentrations (0-3-5-7-9-11 phr) as coupling agent. The influences of the weight ratio of the polymers and amount of the coupling agent on the contact angle and surface free energy properties of the blends were investigated. Blends of PP and TPU are developed to reduce the cost of TPU, as well as to provide various combinations of thermal and mechanical properties. However, mixing of the two polymers is difficult due to the difference in polarity and interfacial tensions. Various compatibilizers are used in order to increase the mixing efficiency and also to improve the thermal and mechanical properties, one of them is PP-g-MA. With this study, it is aimed to understand the effects of blend composition and compatibilizer usage on the surface and contact angle properties of PP/TPU blends which have numerous uses such as blood and intravenous bags, especially in environments in contact with liquids. In addition, it has been aimed whether the mixing efficiency of polymer blends can be determined by contact angle measurements. It was found that the blend with 75% PP-25% TPU composition containing 9 phr PP-g-MA was found to be optimum in terms of an effective interfacial bond.

**Keywords:** Polypropylene, thermoplastic polyurethane, contact angle, surface free energy.

---

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** *atabekl@erciyes.edu.tr*
***DOI:*** *https://doi.org/10.7216/1300759920212812402* *www.tekstilvemuhendis.org.tr*

## 1.GİRİŞ

Temas açısı ölçümleri farklı uygulamalar için katı yüzey özelliklerinin tespiti amacı ile kullanılan basit ve etkili bir yöntemdir. Sıvı ve katı yüzey arasındaki temas açısı ($\theta$), yüzey kimyası, topografyası ile mikro ve nano ölçekteki kapiler kuvvetler hakkında detaylı bilgileri barındırmaktadır [1]. Temas açısı değeri 90°'den küçük ise yüzey hidrofilik, temas açısı değeri 90°'den büyük ise yüzey hidrofobik olarak tanımlanır. $150° < \theta < 180°$ arasında temas açısına sahip yüzeylere ise süper-hidrofobik denir [2]. Bir anlamda temas açısının bağıl olarak küçük olması ıslanabilirliğin yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Farklı sektörler için hidrofilik veya hidrofobik yüzeyler tercih sebebi olabilmektedir. 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]. Kirlilik kontrolü, yüzey işlemleri, yapışma, polimer film modifikasyonu ve tekstil yüzey özelliklerinin belirlenmesi yöntemin başlıca uygulama alanlarındandır.

Polimer karışımları, arzu edilen özelliklere sahip yeni polimerlerin geliştirilmesini düşük maliyetlerle mümkün kıldığından dolayı hem bilim hem de endüstri açısından önem arz etmektedir [3-6]. Termoplastik poliüretan (TPU), lineer segment özellikli, nispeten yumuşak ve sert bileşenlerden oluşan bir blok kopolimerdir [7,8]. Polyolefinler, TPU'ların maliyetini en aza indirgemek ayrıca modül, mukavemet, sertlik, kimyasal özellikler ve işleme performansı gibi ısıl ve mekanik özelliklerini geliştirmek için TPU'lar ile karıştırılabilirler. Ayrıca, polyolefin özelliklerini (aşınma direnci, yırtılma ve darbe mukavemeti, süneklik, şok absorpsiyon ve yapışma özellikleri, vb.) geliştirmek için TPU'lar da polyolefinlere ilave edilebilirler. Polipropilen (PP), metil grubu $(-H_2C-CRH-)n$ yerine geçen hidrojen atomuna sahip, iyi mekanik ve kimyasal özellikler gösteren bir tür polyolefin (vinil polimer)'dir. PP, rijitlik, işleme kolaylığı, kimyasal direnç, yüksek sıcaklığa dayanım ve yüksek erime noktası ($T_m$) gibi özelliklerinden dolayı karışımlarda genellikle ikinci faz olarak tercih edilir [9-11]. Yapılan çalışmalarda, PP'nin TPU'ya ilave edilmesiyle, TPU'nun ısıl kararlılık ve mekanik özelliklerinde iyileşmeler olduğu kanıtlanmıştır [6]. Bajsić ve arkadaşları [3,6], farklı PP/TPU oranlarının karışımların yapısal ve mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. PP'nin ağırlıkça %20'nin üzerine çıkmasıyla karışımların modül ve süneklilik değerlerinin önemli ölçüde değiştiğini bulmuşlardır. Ayrıca çalışmalarında, ara yüzey etkileşiminin zayıf olmasından dolayı PP'nin TPU ile karışabilirliğinin zayıf olduğunu da belirtmişlerdir. Jia ve arkadaşları [12] karışımların çekme mukavemetlerinin %60 TPU içeriğine kadar azaldığını, fakat bu konsantrasyondan sonra faz dönüşümünün neden olduğu yapısal ve morfolojik değişiklikler nedeniyle şaşırtıcı bir şekilde mukavemetin arttığını ortaya koymuşlardır.

Çok fazlı morfolojik yapı karışım özelliklerini etkileyen temel etkenlerdendir [4]. Özellikleri daha da iyileştirmek için karışımı oluşturan bileşenler üzerinde çeşitli etkileri bulunan uyumlaştırıcılardan faydalanılır. Özellikle PP/TPU karışımları, bileşenlerin polarite farklılığından ve ara yüzeyde oluşan yüksek gerilmeden dolayı son derece uyumsuzdurlar [4,12,13]. Oluşan çok fazlı morfoloji genellikle zayıf ısıl ve mekanik özelliklerle sonuçlanır [5]. Uyumlaştırıcının karışımlara ilavesi veya kimyasal bir reaksiyonla yapıda oluşturulması bileşenler arasındaki ara yüzey gerilimini azaltabilir [14]. Burada temel etken bileşenlerin dağılımının iyileştirilmesi ve ara yüzey alanının arttırılmasıdır [7]. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda çeşitli uyumlaştırıcılar kullanılmış ve bu uyumlaştırıcıların PP/TPU karışımlarının farklı özellikleri üzerindeki olumlu etkileri kanıtlanmıştır. Bunlar arasında maleik anhidrit aşılı PP (PP-g-MA), birincil ve ikincil amin fonksiyonlandırılmış PP (PP-g-$NH_2$ ve PP-g-NHR) ve etilen vinil asetat (EVA) kopolimeri sayılabilir [7,9]. Bunlardan PP-g-MA, polar maleik anhidrit dal zincirleri ile polar olmayan bir gövde yapısına sahiptir. PP-g-MA'nın yapıya ilavesi iki önemli etkiyi beraberinde getirir. Bunlardan ilki PP fazının polaritesini arttırması, ikincisi ise PP'nin eriyik viskozitesini azaltmasıdır. Her ikisi de PP ve TPU arasındaki uyumu iyileştirir [15]. Jia ve arkadaşları [16] PP-g-MA ile elde edilen uyumlaştırıcı etkisinin PP/TPU (70/30 ve 30/70) karışımlarının mekanik özelliklerini (çekme ve eğme mukavemeti, kopma uzaması) iyileştirdiğini gözlemlemişler ve 7 phr'nin optimum konsantrasyon olduğunu bulmuşlardır. Nanokil de PP ve TPU arasındaki ara yüzey gerilimini azaltıcı bir takviye malzemesidir. Nanokil, TPU sert bileşenleri üzerinde yüzey özelliklerini değiştiren bir ajan gibi davranabilir. Hidrofobik yapıya sahip nanokil ise TPU ile önceden karıştırıldığında, polar olmayan yapıya sahip PP'ye olan ilgisinden dolayı PP/TPU karışımları için uyumlaştırıcı olarak fonksiyon gösterebilir [13]. Lan ve arkadaşları [15] yaptıkları çalışmada, indirgenmiş grafen oksit (RGO) ilavesinin de (%0,5 ağ.) PP/TPU karışımlarının mekanik özellikleri üzerinde iyileşme sağladığını bulmuşlardır. Chuayjuljit ve arkadaşları [5] ise, TPU/PP-g-MA karışımlarının ısıl kararlılık ve rijitlik özellikleri üzerinde vollastonit katkısının olumlu sonuçlar sağladığını kanıtlamışlardır. Yine de TPU'nun dolayısıyla karışımlarının morfolojik yapısı yukarıda bahsedilen yumuşak ve sert bileşenlerinden ötürü oldukça karmaşık olup, farklı bileşenler için araştırılması gereken bir konudur [6].

Yukarıda bahsedilen mekanik, ısıl ve reolojik özellikleri haricinde, PP/TPU/PP-g-MA karışımlarının yüzey enerjisi özellikleri ile ilgili bir çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır. Bu çalışmada, farklı ağırlık oranlarına (75/25 ve 25/75) sahip polipropilen/termoplastik poliüretan (PP/TPU) karışımları, uyumlaştırıcı olarak ağırlıkça farklı konsantrasyonlarda (0-3-5-7-9-11 phr) maleik anhidrit aşılı polipropilen (PP-g-MA) kopolimeri kullanılarak ergiyik harmanlama yöntemi ile üretilmişler, ardından testler için gereken numune boyutlarına sıcak kalıplanmışlardır. Karışımların ağırlık oranlarının ve kullanılan uyumlaştırıcı konsantrasyonunun karışımların temas açısı ve serbest yüzey enerjisi özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Çalışmayla birlikte, kan ve serum torbası, vb. sayısız kullanım alanı olan PP/TPU karışımlarının özellikle sıvı ile temas eden ortamlardaki yüzey ve temas açısı özellikleri ile ilgili bilgi birikiminin oluşması ve bundan sonra yapılacak benzer çalışmalara ışık tutması hedeflenmektedir. Etkili bir ara

yüzey bağı için optimum bileşim ve uyumlaştırıcı konsantrasyonunun ortaya konulması çalışmanın bir başka amacıdır.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmada kullanılan malzemelerin menşeileri ve temel özellikleri Tablo 1'de verilmektedir.

### 2.2. Polimer Karışımların Üretimi

PP/TPU/PP-g-MA karışımları, Şekil 1'de şematik olarak gösterilen ve vidaları aynı yönde dönen çift vidalı bir ekstrüder kullanılarak (Gülnar, Türkiye) (vida çapı D=16 mm, vida uzunluk/çap (L/D) oranı=40) ergiyik harmanlama yöntemi ile üretilmişlerdir. PP/TPU ağırlık oranı olarak 75/25 ve 25/75 olmak üzere iki bileşim kullanılmış ve PP-g-MA konsantrasyonu 0-11 phr arasında değiştirilmiştir (Tablo 2). Karıştırmadan önce PP, TPU ve PP-g-MA peletleri bir etüvde üzerlerindeki adsorbe olmuş nemi almak için 80 °C'de 24 sa boyunca kurutulmuşlardır. Ekstrüderin altı sıcaklık bölgesi beslemeden kalıp çıkışına doğru sırasıyla 50, 195, 200, 200, 195 ve 190 °C olacak şekilde ayarlanmıştır. Kalıp ağzından sıcak akışkan formda çıkan karışım oda sıcaklığındaki bir su banyosundan geçirilerek soğutulmuş, ardından cihaza entegre bir frezede kırpılmış ve elde edilen peletler 80°C'de bir gece boyunca tekrar kurutulmuşlardır. Ertesi gün peletler etüvden alınarak 12 ml kapasiteli bir mikro enjeksiyon kalıplama makinesinde (Xplore IM 12, Hollanda) numune boyutlarına sıcak kalıplanmışlardır. Numuneler 30 mm çapında ve 8 mm yüksekliğinde silindirik şekilli olacak şekilde üretilmiştir.

Temas açısı ölçülecek yüzeyleri kalıplamanın ardından kademeli olarak 2500 kum su zımparasına kadar parlatılmış ve yüzey pürüzlülüğünün etkisi minimize edilmeye çalışılmıştır. Kalıplama esnasında kovan sıcaklığı 205 °C, kalıp sıcaklığı ise 25 °C tutulmuş, 7 bar'lık bir enjeksiyon basıncı kullanılmıştır. Saf polimerler de (PP ve TPU) kontrol numunesi olarak kullanmak amacıyla aynı şartlarda kalıplanmışlardır.

### 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 [17]:

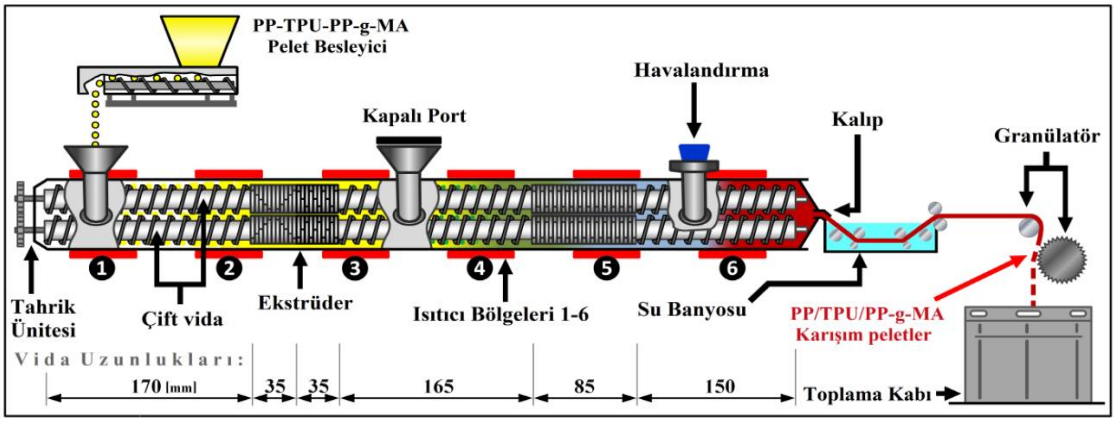
$$\gamma_L \cos\theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (1)$$

Denklem, bir katı, bir sıvı ve bir gaz fazının temas noktasında oluşan yüzey gerilimlerinin dengesinden türetilmiştir. Burada; $\gamma_S$, $\gamma_L$ ve $\gamma_{SL}$ (mJ/m$^2$) sırasıyla katı, sıvı ve katı-sıvı arasındaki yüzey enerjileri, $\theta$ (°) ise sıvı ve katı yüzeyleri arasındaki temas açısıdır. Bu denklemde, $\gamma_L$ ve $\theta$ ölçülebilir parametrelerdir, ancak $\gamma_S$ ve $\gamma_{SL}$'yi elde etmek için farklı yöntemlere ihtiyaç duyulur. Owens ve Wendt [18]'e göre bir katı veya bir sıvının yüzey enerjisinin polar ve dispersif kısımlardan oluştuğu varsayılır ve şu şekilde ifade edilebilir:

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

**Tablo 1.** Kullanılan malzemelerin özellikleri.

| Malzeme | Cinsi / Menşei | Özellikleri |
|---|---|---|
| PP | Petoplen® MH 418 / Petkim A.Ş. (İzmir, Türkiye) | Yoğunluk 0,905 g/cm$^3$, eriyik akış oranı (MFR) 4,5 g/10 dak (230 °C/2,16 kg, ASTM D1238), erime noktası (DSC) 163 °C (ASTM D3417), kopmadaki çekme mukavemeti 42 MPa (ASTM D638) |
| TPU | Desmopan® 1045D (ester esaslı) / Coves-tro AG (Bayer) (Leverkusen, Almanya) | Yoğunluk 1,22 g/cm$^3$, sertlik 95 (Shore A, ISO 868), kopmadaki çekme mukavemeti 52 MPa (DIN 53504) |
| PP-g-MA | Exxelor™ PO 1015 / ExxonMobil Co (Teksas, Amerika) | Yoğunluk 0,9 g/cm$^3$, eriyik akış oranı (MFR) 150 g/10 dak (230 °C/2,16 kg, ASTM D1238) |




**Şekil 1.** PP-TPU-PP-g-MA karışımlarının ergiyik harmanlama yöntemi ile üretilmesinde kullanılan çift vidalı ekstrüderin şematik görünümü.

**Tablo 2.** Kullanılan numunelerin kimyasal bileşimleri.

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

Burada; $\gamma_L^D$ ve $\gamma_L^P$ sırasıyla, dispersif ve polar kısımların yüzey enerjileridir. $\gamma_{SL}$ 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 ($\gamma_S^D$ ve $\gamma_S^P$) 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 [19]. Farklı sıvıların $\gamma_L^D$ ve $\gamma_L^P$ değerleri literatürden bilinmektedir. Zisman metodunda [20] ise, serbest yüzey enerjisinden farklı olan ve dispersif veya polar kısımlara ayrılmayan kritik bir yüzey ıslatma gerilimi ($\gamma_C$) tanımlanmaktadır. Zisman'a göre, cos $\theta$'nın değişimi, bilinen bir sıvının yüzey gerilimine karşı çizdirilir. Cos $\theta$=1 ($\theta$=0°) olarak tahmin edilen yüzey gerilimi değeri $\gamma_C$ 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 (~ 360 ölçüm) ortalaması alınmıştır. Yukarıda bahsedilen Zisman ve Owens-Wendt (OWK) metotlarına [18,20] 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 3'te verilmektedir.

**Tablo 3.** Kullanılan test sıvılarının yüzey enerjileri.

| Sıvı | $\gamma_L^D$ (mJ/m$^2$) | $\gamma_L^P$ (mJ/m$^2$) | $\gamma$ (mJ/m$^2$) |
|---|---|---|---|
| Saf su [21] | 21,80 | 51,00 | 72,80 |
| Etilen glikol [21] | 18,91 | 29,29 | 48,20 |
| Formamid [19] | 39,00 | 19,00 | 58,00 |
| Diiyodometan [19] | 50,80 | 0 | 50,80 |

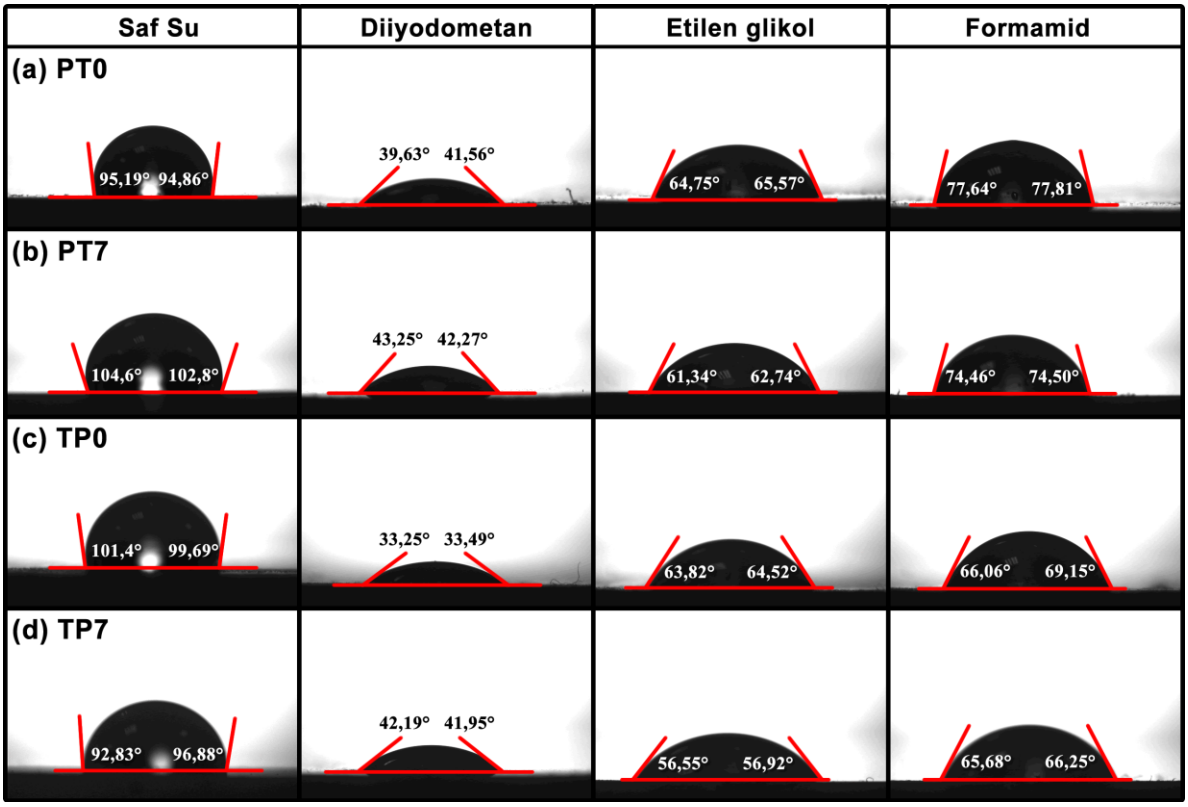
## 3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

### 3.1. PP-TPU-PP-g-MA Karışımlarının Temas Açısı ve Serbest Yüzey Enerjileri

PP-TPU-PP-g-MA karışımlarının dinamik sesil damla metodu kullanılarak elde edilen kritik yüzey gerilimleri ve yüzey enerjileri Tablo 4'te özetlenmektedir. Farklı test sıvılarıyla elde edilen damlaların 0 ve 7 phr PP-g-MA içeren numuneler üzerindeki görüntüleri ise Şekil 2'de verilmektedir.

**Tablo 4.** PP/TPU/PP-g-MA karışımlarının kritik yüzey gerilimleri ve yüzey enerjileri.

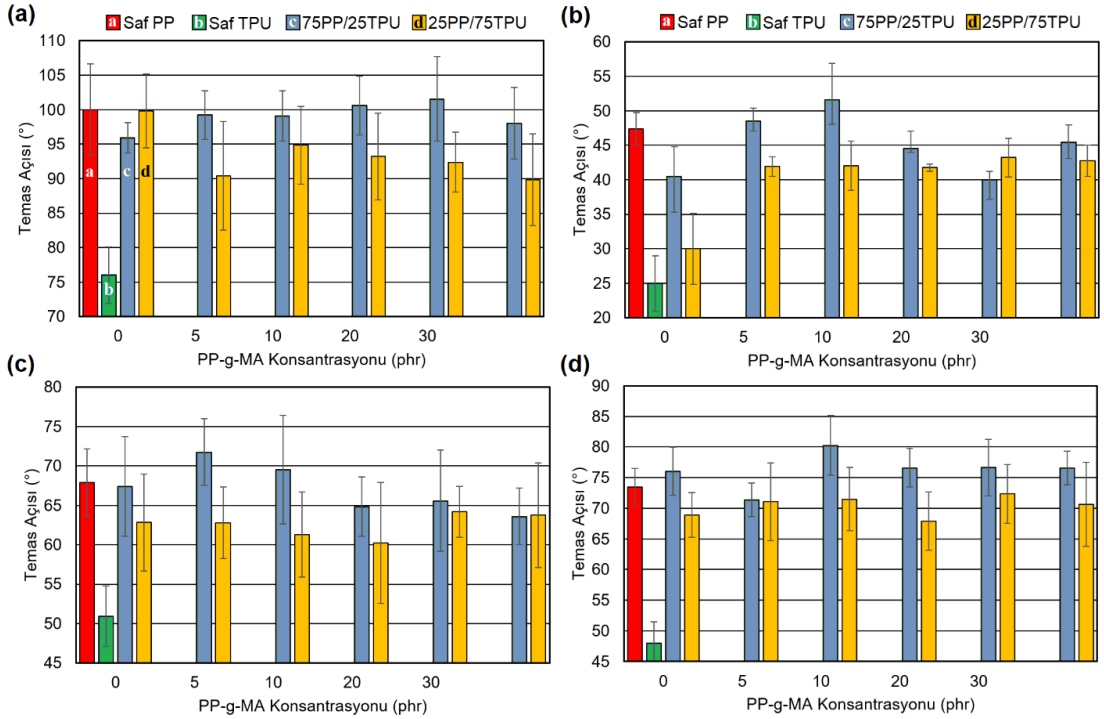
| Numune kodu | Yüzey enerjisi parametreleri (mJ/m$^2$) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Zisman metodu | OWK metodu | | |
| | $\gamma_C$ | $\gamma_S^D$ | $\gamma_S^P$ | $\gamma_S^{tot}$ |
| PT0 | 32,123 | 36,337 | 0,117 | 36,454 |
| PT3 | 30,254 | 34,295 | 0,077 | 34,372 |
| PT5 | 28,871 | 31,387 | 0,133 | 31,520 |
| PT7 | 34,840 | 36,132 | 0,020 | 36,152 |
| PT9 | 35,840 | 38,224 | 0,002 | 38,226 |
| PT11 | 33,989 | 35,205 | 0,115 | 35,320 |
| TP0 | 38,988 | 43,477 | 0,023 | 43,500 |
| TP3 | 32,307 | 35,916 | 0,690 | 36,606 |
| TP5 | 34,826 | 36,858 | 0,292 | 37,150 |
| TP7 | 35,505 | 37,609 | 0,427 | 38,036 |
| TP9 | 31,825 | 35,245 | 0,522 | 35,767 |
| TP11 | 31,648 | 35,348 | 0,921 | 36,269 |
| PP | 32,850 | 35,240 | 0,042 | 35,282 |
| TPU | 39,363 | 43,750 | 2,745 | 46,495 |



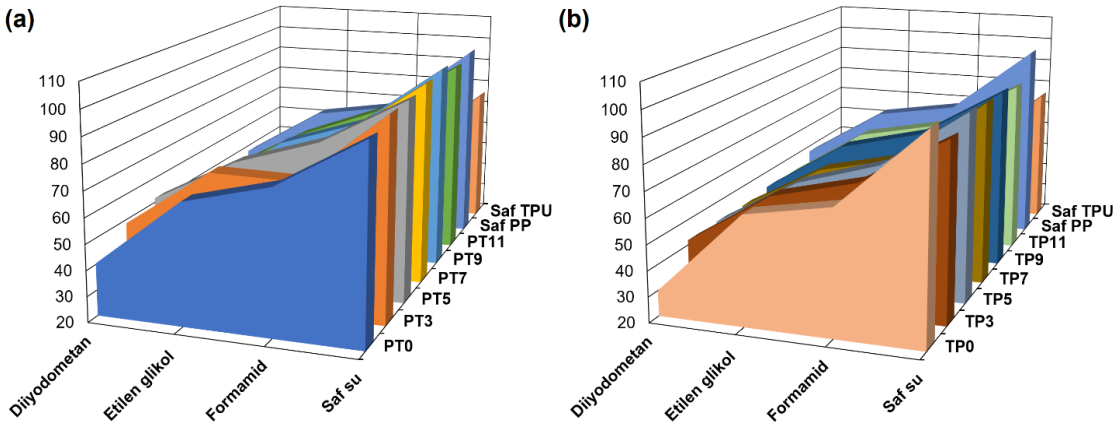

**Şekil 2.** Farklı test sıvılarıyla elde edilen damlaların (a) PT0, (b) PT7, (c) TP0 ve (d) TP7 numuneleri üzerindeki kamera görüntüleri ve yazılım tarafından hesaplanan sağ ve sol kenar temas açıları.

Sonuçlar incelendiğinde saf su ile yapılan temas açısı ölçümlerinden elde edilen $\theta$ değerlerinin 90°'den yüksek olduğu ve hidrofobik karakter gösterdiği görülmektedir (Şekil 3). Diğer üç test sıvısı ile yapılan ölçümlerde ise temas açısının <90° olduğu ve amfifilik karakter taşıdığı tespit edilmiştir. Saf su ile yapılan ölçümlerde en yüksek temas açısı değerinin 101,56° ile 9 phr PP-g-MA içeren %75 PP-%25 TPU bileşimine sahip karışıma ait olduğu görülmektedir. Saf PP'nin 100,02°'lik temas açısının saf TPU'ya göre (76,04°) önemli ölçüde yüksek olduğu da dikkat çekmektedir.

Bu durum, polimerlerin karışım oranlarında kendini göstermekte olup, %75 PP-%25 TPU bileşimine sahip karışımların %25 PP-%75 TPU bileşimine sahip karışımlardan neden daha yüksek temas açısı değerlerine sahip olduğunu açıklamaktadır. PP-TPU-PP-g-MA karışımlarının ortalama temas açılarının alaşım bileşimlerine ve farklı test sıvılarına ve 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. Bu durum diğer test sıvıları ile elde edilen temas açısı değerlerinde de benzer bir eğilimin görülmesine sebep olmuştur. %75 PP-%25 TPU-PP-g-MA ve %25 PP-%75 TPU-PP-g-MA karışımlarının ortalama temas açılarının alaşım bileşimlerine ve farklı test sıvılarına ve göre değişimi ise Şekil 4'te görüldüğü gibi özetlenmektedir. Genel olarak temas açılarının her bir numune için, diiyodometan, etilen glikol, formamid ve saf su sıralaması ile arttığı görülmektedir. Çalışmada kullanılan her bileşim, saf TPU'ya göre daha yüksek temas açısı değeri vermiş olup, kullanılan test sıvısının türüne göre bu durum değişmemiştir. Saf PP'ye göre ise %25 PP-%75 TPU karışımlarının tamamının daha düşük temas açısı değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, %75 PP-%25 TPU karışımları için değişiklik göstermekte olup, bazı konsantrasyonlarda PP'den yüksek bazı konsantrasyonlarda ise PP'den düşük temas açısı değerlerine ulaşılmıştır. Bununla birlikte saf su ile yapılan tüm testlerde, bu çalışmada kullanılan tüm karışım bileşimleri için 90°'den yüksek temas açılarına ulaşılmıştır. Bu sonuç %75 PP-%25 TPU-PP-g-MA ve %25 PP-%75 TPU-PP-g-MA karışımlarının belirlenen uyumlaştırıcı konsantrasyonlarında hidrofobik özellik göstereceğini kanıtlamakta olup, ihtiyaç duyulan uygulamalarda bu konsantrasyonların kullanılabileceğini göstermektedir. Uyumlaştırıcı konsantrasyonuna göre ciddi bir değişim gözlenmemiş olmakla birlikte, %75 PP-%25 TPU karışımları için saf su ile yapılan testlerde uyumlaştırıcı kullanımın daha yüksek, %25 PP-%75 TPU karışımları için de uyumlaştırıcı kullanımın daha düşük temas açısı değerleri verdiği açık bir şekilde görülmektedir. Diiyodometan ile yapılan ölçümlerde ise %25 PP-%75 TPU karışımı tüm bileşimlerde uyumlaştırıcı kullanılmayan karışıma göre daha yüksek temas açısı değerleri vermiştir. 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 [21].




**Şekil 3.** PP-TPU-PP-g-MA karışımlarının 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) %75 PP-%25 TPU-PP-g-MA, (b) %25 PP-%75 TPU-PP-g-MA karışımlarının ortalama temas açılarının alaşım bileşimlerine ve farklı test sıvılarına ve göre değişimi.

PP yapı olarak nonpolar, TPU ise polar karakter gösteren polimerlerdir ve uyumlaştırıcı kullanımı bu yüzden gereklidir. Uyumlaştırıcılar her iki tür polimer yüzeyine de yapışarak ara yüzey bağ direncini arttırır ve karışımlarda arzu edilen mekanik ve yapısal özelliklerin kazanılmasına yardımcı olurlar [22]. PP nonpolar yapısından dolayı, TPU'ya göre daha düşük polar serbest yüzey enerjisi bileşeni, $\gamma_L^P$ verecektir. Ayrıca %75 PP-%25 TPU-karışımlarının %25 PP-%75 TPU-PP-g-MA karışımlarından, içerdiği yüksek PP miktarından dolayı daha düşük polar bileşene sahip olduğu görülmektedir. TPU, 2,745 mJ/m$^2$ ile en yüksek polar bileşen ve en yüksek yüzey enerjisi değerini göstermiştir. Dispersif yüzey enerjisi ise, malzeme yüzeyi üzerindeki moleküllerdeki elektron bulutlarının dağılımından kaynaklanan yüzey enerjisi bileşenidir. Uyumlaştırıcı kullanımı ile lineer bir değişim gözlenmemiştir. Bununla birlikte, saf TPU ile elde edilen 46,495 mJ/m$^2$'lik $\gamma_S^{tot}$ değerini 43,500 mJ/m$^2$ ile uyumlaştırıcı içermeyen TP0 numunesinin izlediği dikkat çekmektedir. Yüksek yüzey enerjisi ve etkili bir ara yüzey bağının mekanik özellikleri olumlu yönde etkilediği bilinmektedir. Bu açıdan bakıldığında %75 PP-%25 TPU karışımları için optimum PP-g-MA konsantrasyonunun 9 phr olduğu bulunmuştur ($\gamma_S^{tot}$=38,226 mJ/m$^2$). %25 PP-%75 TPU-PP-g-MA karışımlarında uyumlaştırıcı konsantrasyonuna bağlı ciddi bir değişim gözlenmemiştir. Sonuç olarak Zisman metodu ile elde edilen $\gamma_C$ değerleri ile OWK metodu ile hesaplanan $\gamma_S^{tot}$ değerlerinin tutarlı olduğu da görülmektedir.

Temas açıları, daha önce açıklandığı gibi 30 saniye boyunca dinamik sesil damla metodu ile ölçülmüş ve toplam 360 ölçüm sonucunun ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Kamera otomatik olarak damlanın hem sol hem de sağ tarafındaki eğim açısını yazılımı sayesinde algılayarak temas açılarını iki kenar için ayrı olarak kaydetmektedir. Sağ ve sol temas açılarının ortalamaları alınarak hesaplanan ortalama temas açısı değerlerinin de (en az 5 ölçüm) aritmetik ortalaması alınarak standart sapma değerleri hesaplanmıştır. 75 PP-%25 TPU-PP-g-MA ve %25 PP-%75 TPU-PP-g-MA karışımlarının ortalama temas açısı standart sapma değerlerinin alaşım bileşimlerine ve farklı test sıvılarına ve göre değişimi Şekil 3'te görülmektedir. Standart sapma değerlerinin yüksek olması aynı numune üzerindeki ölçümlerde ortalama değerden uzaklaşıldığı anlamına gelmektedir. Bu da numunenin farklı bölgelerinde farklı malzeme segmentlerinin oluştuğu, başka bir değişle karışım veriminin düşük olduğu şeklinde yorumlanabilir. Bu şekilde, temas açısı ölçümleri ile uyumlaştırıcı kullanımının etkisinin görülebilmesi amaçlanmıştır. Buna göre standart sapmalar incelendiğinde, diiyodometanın test sıvısı olarak kullanıldığı ölçümlerde standart sapma değerlerinde uyumlaştırıcı kullanımı ile genel bir azalma olduğu dikkat çekmektedir. Diğer sıvılar ile yapılan testlerde ise belirgin bir değişime rastlanılmamıştır. Diiyodometanın diğer test sıvılarına göre daha düşük standart sapma değerleri verdiği de görülmektedir. PP-g-MA konsantrasyonuna göre belirgin bir değişimin gözlenmemesinin sebebinin yukarıda bahsedildiği gibi mekanik parlatma işleminden kaynaklanan mikro çizikler gibi geometrik faktörlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ölçüm alınırken mikro çizikler gözle görülemediği için numune yönlenmesi dikkate alınamamış, mümkün olduğu kadar hata payını azaltacak rastgele ölçüm prensibi esas alınarak tüm numune çevresinde dairesel bir çizgi izlenerek ölçümler tamamlanmıştır.

## 4. SONUÇLAR

PP/TPU (75/25 ve 25/75) karışımları, farklı konsantrasyonlardaki PP-g-MA'nın (0-3-5-7-9-11 phr) uyumlaştırıcı olarak kullanılmasıyla, ergiyik harmanlama yöntemi ile başarıyla üretilmişlerdir. Karışımı oluşturan bileşenlerin ağırlık oranları ile uyumlaştırıcı içeriğinin, karışımların temas açıları ve serbest yüzey enerjileri üzerine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar maddeler halinde şu şekilde özetlenebilir:

1. Saf su ile yapılan temas açısı ölçümlerinden elde edilen $\theta$ değerlerinin 90°'den yüksek olduğu ve hidrofobik karakter gösterdiği, diğer üç test sıvısı ile yapılan ölçümlerde ise temas açısının <90° olduğu ve amfifilik karakter taşıdığı tespit edilmiştir.
2. Zisman metodu ile elde edilen $\gamma_C$ değerleri ile OWK metodu ile hesaplanan $\gamma_S^{tot}$ değerlerinin oldukça tutarlı olduğu bulunmuştur.
3. PP nonpolar yapısından dolayı, TPU'ya göre daha düşük polar serbest yüzey enerjisi bileşeni, $\gamma_L^P$ vermiştir. Benzer şekilde %75 PP-%25 TPU-karışımları da %25 PP-%75 TPU-PP-g-MA karışımlarından yüksek PP konsantrasyonundan dolayı düşük polar bileşen değeri göstermiştir.
4. Saf su ile yapılan ölçümlerde en yüksek temas açısı değerinin 101,56° ile 9 phr PP-g-MA içeren %75 PP-%25 TPU bileşimine sahip karışıma ait olduğu, PT karışımlarında en yüksek yüzey enerjisi değerinin de ($\gamma_S^{tot}$=38,226 mJ/m$^2$) bu bileşimde ulaşıldığı bulunmuştur. Dolayısıyla, etkili bir ara yüzey bağı açısından bu konsantrasyonun optimum olduğu söylenebilir. Kan ve serum torbası, vb. ayrıca hidrofobik uygulamalarda kullanım potansiyeli görülmektedir. %25 PP-%75 TPU-PP-g-MA karışımlarında uyumlaştırıcı konsantrasyonuna bağlı ciddi bir değişim gözlenmemiştir.
5. Temas açısı standart sapma değerlerinde PP-g-MA'ya bağlı tutarlı bir değişim gözlenmemekle birlikte diiyodometanın test sıvısı olarak kullanıldığı ölçümlerde uyumlaştırıcı kullanımı ile genel bir azalma olduğu, ayrıca diğer test sıvılarına göre daha düşük standart sapma değerleri verdiği bulunmuştur. Dalgalanmaların mekanik parlatma işleminden kaynaklanan mikro çizikler gibi geometrik faktörlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

1. Akbari, R., Antonini, C., (2021), *Contact Angle Measurements: From Existing Methods to an Open-Source Tool*, Advances in Colloid and Interface Science, 294, 102470.
2. Jung, Y.C., Bhushan, B., (2006), *Contact Angle, Adhesion and Friction Properties of Micro- and Nanopatterned Polymers for Superhydrophobicity*, Nanotechnology, 17, 4970-4980.
3. Bajsić, E.G., Šmit, I., Leskovac, M., (2007), *Blends of Thermoplastic Polyurethane and Polypropylene. I. Mechanical and Phase Behavior*, Journal of Applied Polymer Science, 104, 3980-3985.
4. Di, Y., Kang, M., Zhao, Y., Yan, S., Wang, X., (2006), *Morphology and Mechanical Properties of Blends of Thermoplastic Polyurethane and Polyolefins*, Journal of Applied Polymer Science, 99, 875-883.
5. Chuayjuljit, S., Ketthongmongkol, S., (2012), *Properties and Morphology of Injection- and Compression-Molded Thermoplastic Polyurethane/Polypropylene-Graft-Maleic Anhydride/Wollastonite Composites*, Journal of Thermoplastic Composite Materials, 26, 923-935.
6. Bajsić, E.G., Rek, V., (2004), *Dynamic Mechanical Study of Thermoplastic Polyurethane/Polypropylene Blends*, In: Agarwal, S., Greiner, A., editors. e-Polymers, 837-846, Germany, ISSN 1618-7229.
7. Lu, Q.-W., Macosko, C.W., (2004), *Comparing the Compatibility of Various Functionalized Polypropylenes with Thermoplastic Polyurethane (TPU)*, Polymer, 45, 1981-1991.
8. Luo, J.-S., Xu, B.-P., Yu, H.-W., Du, Y.-X., Feng, Y.-H., (2015), *Thermoplastic Polyurethane/ Polypropylene Blends in a Co-Rotating Non-Twin Screws Extruder*, Fibers and Polymers, 16, 95-104.
9. Ajili, S.H., Ebrahimi, N.G., Khorasani, M.T., (2003), *Study on Thermoplastic Polyurethane/Polypropylene (TPU/PP) Blend as a Blood Bag Material*, Journal of Applied Polymer Science, 89, 2496-2501.

10. Bajsić, E.G., Pustak, A., Šmit, I., Leskovac, M., (2010), *Blends of Thermoplastic Polyurethane and Polypropylene. II. Thermal and Morphological Behavior*, Journal of Applied Polymer Science, 117, 1378-1384.

11. Kannan, M., Joseph, K., Thomas, S., (2015), *Dynamic Mechanical Properties of Nanoclay Filled TPU/PP Blends with Compatibiliser*, Plastics, Rubber and Composites, 44, 245-251.

12. Jia, S., Qu, J., Liu, W., Wu, C., Chen, R., Zhai, S., Huang, Z., (2014), *Thermoplastic Polyurethane/Polypropylene Blends Based on Novel Vane Extruder: A Study of Morphology and Mechanical Properties*, Polymer Engineering and Science, 54, 716-724.

13. Kannan, M., Bhagawan, S.S., Joseph, K., Thomas, S., (2009), *Mechanical Properties and Morphology of Nanoclay Filled Different TPU/PP Blend Nanocomposites: Structure - Property Relations*, Journal of Composite Materials, 43, 1915-1925.

14. Pötschke, P., Wallheinke, K., (1999), *Blends of Thermoplastic Polyurethane and Maleic-Anhydride Grafted Polyethylene. I: Morphology and Mechanical Properties*, Polymer Engineering and Science, 39, 1035-1048.

15. Lan, Y., Liu, H., Cao, X., Zhao, S., Dai, K., Yan, X., Zheng, G., Liu, C., Shen, C., Guo, Z., (2016), *Electrically Conductive Thermoplastic Polyurethane/Polypropylene Nanocomposites with Selectively Distributed Graphene*, Polymer, 97, 11-19.

16. Jia, S., Zhu, Y., Wang, Z., Chen, L., Fu, L., (2015), *Influences of PP-G-MA on the Surface Free Energy, Morphologies and Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane / Polypropylene Blends*, Journal of Polymer Research, 22, 1-10.

17. Young, T., (1805), *An Essay on the Cohesion of Fluids*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 95, 65-87.

18. Fowkes, F.M., (1968), *Calculation of Work of Adhesion by Pair Potential Suummation*, Journal of Colloid and Interface Science, 28, 493-505.

19. Yao, Z., Heng, J.Y.Y., Lanceros-Méndez, S., Pegoretti, A., Ji, X., Hadjittofis, E., Xia, M., Wu, W., Tang, J., (2016), *Study on the Surface Properties of Colored Talc Filler (CTF) and Mechanical Performance of CTF/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Composite*, Journal of Alloys and Compounds, 676, 513-520.

20. Zisman, W.A. (1964), *Relation of Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution*, Advances in Chemistry, 43, 1-51.

21. Roh, S.C., Choi, E.Y., Choi, Y.S., Kim, C.K., (2014), *Characterization of the Surface Energies of Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes and Their Interfacial Adhesion Energies with Various Polymers*, Polymer, 55, 1527-1536.

22. Lin, T.A., Lin, J.-H., Bao, L., (2020), *Polypropylene/ Thermoplastic Polyurethane Blends: Mechanical Characterizations, Recyclability and Sustainable Development of Thermoplastic Materials*, Journal of Materials Research and Technology, 9, 5304-5312.