

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KÖPÜK EKSTRÜZYON YÖNTEMİYLE NANOPARTİKÜL
TAKVİYELİ POLİMERLERİN ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Ozan AZĞÜLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Makina Mühendisliği Anabilim Dalı
İmal Usulleri Programı

Danışman
Prof. Dr. Mihriğöl ALTAN

Nisan, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KÖPÜK EKSTRÜZYON YÖNTEMİYLE NANOPARTİKÜL TAKVİYELİ
POLİMERLERİN ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Ozan AZĞÜLER tarafından hazırlanan tez çalışması 16 / 05 / 2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, İmal Usulleri Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mihrigül ALTAN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mihrigül ALTAN, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayşegül AKDOĞAN EKER

Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Nilhan ÜRKMEZ TAŞKIN

Trakya Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Mihriğöl ALTAN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Köpük Ekstrüzyon Yöntemiyle Nanopartiköl Takviyeli Polimerlerin Özelliklerinin Geliştirilmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğör kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim

Ozan AZĞÖLER

İmza

Aileme

ve

Hazal'a...

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez konumu seçme aşamasında ve tüm tez çalışması süresince desteklerini ve yardımlarını eksik etmeyen tez danışmanım Prof. Dr. Mihriğül Altan' a yol göstericiliği için teşekkürlerimi sunarım. Tezimin hemen her aşamasında yardımlarını hiç eksik etmeyen Araş. Gör. Meltem Eryıldız'a yardımları ve verdiği emeklerden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Test ve analizler sürecinde yardımlarını esirgemeyen Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvar bünyesindeki görevliler Öğr. Gör. Dr. Beril Eker Gümüş ve Ar. Gör. Yusuf Kahraman'a ilgi ve destekleri için teşekkür ederim.

Son olarak bu zorlu tez yazımı sürecinde manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim sevgili aileme ve Hazal Oğuz' a minnetlerimi sunarım.

Nisan, 2019

Ozan AZĞÜLER

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xv
1 Giriş.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı	7
1.3 Hipotez.....	7
2 Polimer Nanokompozitler	8
2.1 Polimer Matrisler	9
2.1.1 Polipropilen	9
2.2 Polimer İşleme Teknikleri.....	12
2.2.1 Ekstrüzyon İşlemi	13
2.2.2 Enjeksiyon Kalıplama İşlemi	17
2.3 Nanotakviyeler	22
2.3.1 Montmorillonit Nanokillerin Yapı ve Özellikleri	23

2.3.2	Nanokilin Dispersiyonu	24
2.4	Dispersantlar	27
2.4.1	Nanokilin Yüzey Modifikasyonu	30
3	Köpük Ajanlar	31
3.1	Fiziksel Köpük Ajanlar	31
3.2	Kimyasal Köpük Ajanları	38
3.2.1	Azodikarbonamid	40
3.2.2	Asit/Karbonat Harmanı	40
4	Deneysel Çalışma	45
4.1	Malzemeler	45
4.2	Köpük Ekstrüzyon Yöntemiyle Polipropilen/Montmorillonit Nanokompozitlerinin Hazırlanması	47
4.3	Polipropilen/Montmorillonit Nanokompozitlerin Hazırlanması	48
4.4	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi	48
4.5	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopu Analizi	49
4.6	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	49
4.7	Mekanik Test	49
5	Bulgular ve Tartışma	51
5.1	DSC Analizi Sonuçları	51
5.2	FTIR Spektroskopisi Sonuçları	53
5.3	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	55
5.4	Mekanik Test	56
6	Sonuçlar ve Öneriler	62
	Kaynakça	64
	Tezden Üretilmiş Yayınlar	71

SİMGE LİSTESİ

a_i	Vida Helis Açısı
D	Vida Çapı
d_c	Kanal Derinliği
H	Henry Kanunu Sabiti
M^*	Metal Katalizör
P	Gaz Basıncı
p	Hatve Aralığı
S	Çözünürlük
Δ	Delta

KISALTMA LİSTESİ

AA	Akrilik Asit
a-PP	Ataktik Polipropilen
APTES	3-amino-propil-trietoksi-silan
CFA	Kimyasal Köpük Ajan
CFC	Kloro-difloro-karbon
CFC12	Dikloro-difloro-metan
CNF	Karbon Nanofiber
CNT	Karbon Nanotüp
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi
GMA	Glisidil Metakrilat
GNP	Grafen
HCFC22	Kloro-difloro-metan
HCFC142b	Kloro-difloro-etan
HPP	Homopolimer Polipropilen
ICP	Darbe Kopolimer Polipropilen
i-PP	Izotaktik Polipropilen
LDPE	Düşük Yoğunluklu Polietilen

MA	Maleik Anhidrit
MFI	Eriyik Akış İndeksi
MMT	Montmorillonit
MWNT	Çok Duvarlı CNT
ODA	Okta-desil Amin
PE	Polietilen
PET	Polietilen Teraftalat
POSS	Polihebral Oligomerik Silseskioksan
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
RCP	Rasgele Kopolimer PP
ScCO ₂	Süperkritik Karbondioksit
SDNT	Küçük Çaplı CNT
SEBS-g-MA	Maleik Anhidrit Modifiyeli Stiren-Etilen-Bütlen-Stiren
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SWNT	Tek Duvarlı CNT
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Polipropilen oluşum reaksiyonu [41].....	10
Şekil 2.2 Tek vidalı ekstrüzyon makinesi [44]	14
Şekil 2.3 Ekstrüzyon vidası görüntüsü [44]	16
Şekil 2.4 Yüksek kapasiteli bir enjeksiyon kalıplama makinası [44].....	18
Şekil 2.5 Enjeksiyon kalıplama makinesi [44]	18
Şekil 2.6 Enjeksiyon kalıplama çevrimi: (1) kalıbın kapanması, (2) kalıba polimer enjektisi, (3) vida geri çekilmesi, (4) kalıbın açılarak parçanın dışarı alınması [44]	20
Şekil 2.7 Termoplastikler için iki plakalı kalıp detayı: (a) kalıbın kapalı hali ve (b) açık hali. Kalıp tek baskıda iki parça elde etmek için iki boşlukludur [44]	20
Şekil 2.8 İki farklı mengene tasarımı: (a) tek mafzallı kenetleme tasarımı: (1) açık, (2) kapalı; (b) hidrolik kenetleme tasarımı: (1) açık, (2) kapalı [44]	21
Şekil 2.9 Montmorillonit nanokillerin kimyasal yapısı [34]	23
Şekil 2.10 Polimer-kil nanokompozit hazırlanmasının şematik gösterimi [34].....	25
Şekil 2.11 Polimer matristeki kilin dispersiyon türleri [34]	25
Şekil 2.12 Nanokil iyi proses edilirse 8 mikrometre partikül içeren 1 milyondan fazla plakete (tabaka) dönüşebilir [34]	26
Şekil 2.13 Farklı türdeki nanokil dispersiyon mekanizmaları [34]	26
Şekil 2.14 Partiküllerin kayarak ayrılması ve tabakaların eksfoliye olmasının şematik gösterimi [34]	27
Şekil 2.15 Partiküllerin kayması ve tabakaların eksfoliye olmasına ait TEM mikrografları [34]	27
Şekil 4.1 Deneysel çalışmayı özetleyen proses şeması	48
Şekil 4.2 Çekme çubuğunun teknik resmi	50
Şekil 4.3 Üniversal mekanik test cihazının görüntüsü	50
Şekil 5.1 Saf PP, PP-1MMT, PP-3MMT ve PP-5MMT'ye ait DSC eğrileri; (a) ısıtma (ergime) (b) soğutma (kristalleşme) eğrileri.....	51

Şekil 5.2 Saf PP, PP-1MMT ve PP-1MMT-1CFA'ya ait DSC eğrileri; (a) ısıtma (ergime), (b) soğutma (kristalleşme)eğrileri.....	51
Şekil 5.3 Saf PP, PP-3MMT ve PP-3MMT-1CFA'ya ait DSC eğrileri; (a) ısıtma (ergime), (b) soğutma (kristalleşme)eğrileri.....	52
Şekil 5.4 PP-5MMT ve PP-5MMT-1CFA'ya ait DSC eğrileri; (a) ısıtma (ergime), (b) soğutma (kristalleşme)eğrileri	52
Şekil 5.5 Hammaddde FTIR sonuçları; a) saf PP ve b) saf o-MMT	54
Şekil 5.6 Hazırlanan PP-1MMT ve PP-1MMT-1CFA kompozit numunelerinin FTIR sonuçları.....	54
Şekil 5.7 %1 MMT içeren numuneler için kırılma yüzeylerinin x5000 büyütmedeki SEM görüntüleri; (a)PP-1MMT, (b)PP-1MMT-1CFA	56
Şekil 5.8 %3 MMT içeren numuneler için kırılma yüzeylerinin x5000 büyütmedeki SEM görüntüleri; (a)PP-3MMT, (b)PP-3MMT-1CFA	56
Şekil 5.9 %5 MMT içeren numuneler için kırılma yüzeylerinin x5000 büyütmedeki SEM görüntüleri; (a) PP-5MMT, (b) PP-5MMT-1CFA.....	56
Şekil 5.10 PP-MMT-CFA konsantrasyonuna göre kompozitlerin a) çekme dayanımı ve b) elastiklik modülü için sütun grafikleri	57
Şekil 5.11 PP-MMT-CFA içeren kompozitlerinin çekme dayanımı-% uzama eğrisi a) %1 MMT için, b) %3 MMT için ve c) %5 MMT için.	59

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 İzotaktik homopolipropilenin özellikleri [42]	11
Tablo 2.2 Çeşitli polipropilen türlerinin mekanik ve termal özellikleri [42].....	11
Tablo 2.3 Çeşitli polipropilen tiplerinin mekanik ve termal özellikleri [42]	13
Tablo 3.1 Fiziksel köpük ajanların özellikleri [53]	35
Tablo 3.2 Ticari olarak kullanılan kimyasal köpük ajanlar [70, 71]	41
Tablo 4.1 Kullanılan polipropilenin fiziksel özellikleri.....	45
Tablo 4.2 Kullanılan MMT'deki modifikatörlerinin kimyasal karakteristiği, yapısı ve özellikleri [74].....	46
Tablo 4.3 Hydrocerol BIH kimyasal köpük ajanın özellikleri.....	46
Tablo 4.4 PP, MMT ve CFA'nın yüzde konsantrasyonları	47
Tablo 5.1 DSC numunelerinin $T_{krist.}$, $\Delta H_{krist.}$, % kristallik ve T_{m2} değerleri.....	53
Tablo 5.2 PP-MMT nanokompozit numunelerinin %1 CFA katkısındaki çekme dayanımı, akma dayanımı ve elastiklik modülü değerleri	58
Tablo 5.3 PP-MMT nanokompozit numunelerinin %2 CFA katkısındaki çekme dayanımı, akma dayanımı ve elastiklik modülü değerleri	61

Köpük Ekstrüzyon Yöntemiyle Nanopartikül Takviyeli Polimerlerin Özelliklerinin Geliştirilmesi

Ozan AZĞÜLER

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mihrişül ALTAN

Polimer malzemeler sahip oldukları geniş fiziksel, kimyasal, termal ve mekanik özelliklerden dolayı otomotiv, beyaz eşya, medikal uygulamalar gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Polimerlerin bu uygulama alanlarındaki performansını arttırmak amacıyla özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine çalışmaların olduğu bilinmektedir. Bu bağlamda karşımıza ilk olarak polimer nanokompozit üretim teknolojileri çıkmaktadır. Polimer matrisli nanokompozitlerin üretiminde, nano boyuttaki katkının matris içinde homojen olarak dağıtılabilmesi, kompozitin özelliklerinin geliştirilmesi için oldukça önemlidir. Bu amaçla, uyumlaştırıcıların ve dispersantların kullanıldığı bilinmektedir.

Yapılan bu tez çalışmasında polimer malzeme olarak sıklıkla kullanılan polipropilenin, nano montmorillonit katkısı ile mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinde, literatürde sıklıkla kullanılan uyumlaştırıcı ve dispersantlar yerine, köpük ekstrüzyon yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemde kullanılan köpük ajanı ile montmorillonitin polimer matris içerisindeki dispersiyonun geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Tez çalışmasında, farklı konsantrasyonlardaki montmorilonitin (ağırlıkça %1, 3 ve 5), kimyasal köpük ajanın (ağırlıkça %0, 1 ve 2) malzemenin mekanik, morfolojik ve termal özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Deneysel çalışmada, enjeksiyonluk kompozit granüllerin eldesi için ergiyik karıştırma metodu, köpük ajanı katkısı ile çift vidalı bir ekstrüderde gerçekleştirilmiştir. Bu granüllerin enjeksiyon kalıplanmasıyla çekme çubukları elde edilmiştir. Elde edilen numunelerin mekanik, termal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, ergiyik karışım metodu esnasında köpük ajanın kullanılması ile nanopartikülün dispersiyonunun arttığı ve buna bağlı olarak mekanik özelliklerin iyileştiği gözlenmiştir. Özellikle %3 montmorillonit katkısında başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Köpük ajanının kullanılmadığı durumlarda ise topaklanmaya bağlı olarak kristalinitenin ve çekme dayanımının azaldığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla, köpük ekstrüzyon yöntemi esas alınarak polimer nanokompozit malzemenin özelliklerinin geliştirilebileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Polimer nanokompozit, kimyasal köpük ajan, ekstrüzyon, dispersiyon, mekanik özellik

ABSTRACT

Development of Nanoparticles Reinforced Polymers by Foam Extrusion Method

Ozan AZĞÜLER

Department of Mechanical Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Mihrigül ALTAN

Polymeric materials are used in many fields such as automotive, household appliances, electronical and medical applications due to their wide range of physical, chemical, thermal and mechanical properties. It is well-known that there many studies based on development of properties of polymers in order to increase their application areas. Polymer nanocomposite production technology is one of the most novel method to promote properties of polymers. The main challenge during development of polymer nanocomposites is the dispersion of nano sized filler inside of the polymer matrix. A convenient dispersion enhances the properties and gives advantage to the material to be used in wide range of applications. In conventional methods, compatibilizers and dispersants are used in order to enhance the dispersion.

In this thesis study, property enhancement of polypropylene which is one of the most important commodity polymer by addition of nano montmorillonite is aimed. In order to enhance the dispersion of nano filler inside of the polypropylene matrix, foaming extrusion by using a chemical blowing agent is used as production method instead of addition of compatibilizers and dispersants.

Different concentration of montmorillonite (1, 3 and 5 wt%) and chemical blowing agent (0, 1 and 2 wt%) was used and their effects on mechanical and thermal properties were investigated. Effect of addition of chemical blowing agent and its concentration on the dispersion was investigated. Developed samples were produced via a laboratory scale twin screw extrusion and test specimens from pelletized granules were prepared by using an injection molding processing. Mechanical, thermal and morphological properties of the samples were investigated.

According to the experimental results of the developed samples, it is found that using the foam extrusion method increased the dispersion of montmorillonite nano fillers into polypropylene matrix, consequently mechanical property is enhanced. The best property enhancement achieved in polypropylene nanocomposite included 3 wt% montmorillonite. In case of absence of chemical blowing agent, crystallinity and tensile strength decreased due to agglomeration of montmorillonite nano fillers. As a result, we could observe that enhancement of properties by producing polymer nanocomposites via foaming extrusion method is possible.

Key Words: Polymer nanocomposite, chemical foaming agent, extrusion, dispersion, mechanical properties

1

Giriş

1.1 Literatür Özeti

Polipropilen (PP) en önemli tüketim polimerlerinden biridir ve otomobillerin iç-dış dekorasyon malzemeleri, elektrikli ev eşyaları ve benzeri çeşitli uygulamalarda geniş kullanım alanına sahiptir. PP basit bir kimyasal yapıya ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$) sahiptir ve hem endüstriyel hem de bilimsel bakış açısı için en önemli ve temel polimerlerdendir [1]. PP ticari bakış açısıyla, poliolefin ailesinin en önemli üyelerindendir. Düşük maliyet, düşük ağırlık, yaklaşık 100 °C'ye kadar ısıl bozunma sıcaklığı, işleme kolaylığı ve geri dönüşümü olan polimerlerden olması gibi özelliklerin birleştiği bir polimerdir. PP'nin uygulanabilirlik alanını geliştirmek için onun tokluğunu ve termal dayanımını geliştirmek oldukça önemlidir, böylelikle mühendislik ürünlerinin gereklerini daha iyi karşılayacaktır. Dolayısıyla, tabakalı silikatların matris içerisine homojen dağıtılması, polimerin mekanik özelliklerini artıracığından, asıl amacın bu olması gereklidir [2].

Son zamanlarda polimer matrisin özelliklerini geliştirmek için polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerin araştırılması büyük ilgi uyandırmaktadır. Nanokompozitlerin özelliklerindeki artışın sağlanabilmesi için polimer matrisiyle tabakalı silikatlar arasındaki ara yüzey etkileşimi iyileştirilmelidir. Polimerlerde dolgu için kullanılan montmorillonit (MMT), hektorit, saponit, laponit, halloysit ve kanemit vb. gibi çok sayıda tabakalı silikat türü vardır [3]. Geleneksel dolgu malzemelerinin kullanıldığı polimer kompozitlerin aksine, nanokompozitler görece düşük dolgu miktarlarıyla özelliklerde mükemmel iyileşmeler sağlar. Bu

malzemelerin nanokompozit olarak adlandırılmasının sebebi polimer matris içinde kil tabakalarının nanometre kalınlığında disperse olmasıdır. Bu özelliklere ilaveten, ergiyik harmanlama gibi basit proses metodlarının keşfi, nanokompozit malzemelerin geniş ölçekte üretilmesi için ticari olarak geçerli potansiyel sağlamıştır [4].

Nanokilin öneminin anlaşılmasının ardından, nanokilin çeşitli polimer sistemlerindeki malzeme özellikleri üzerine etkisiyle ilgili araştırmalar artmıştır [5-8]. İlk başarılı sonuç, 1993 yılında kil/Naylon6 nanokompozit üzerine Toyota araştırma laboratuvarı tarafından bildirilmiştir [9-11]. Naylon6'ya %4,2 organokil ilave edilmesiyle malzemenin mekanik özelliklerinde ciddi artışlar elde edildiği belirtilmiştir. Bu başarının ardından, diğer polimer sistemleri için benzer davranışlar elde etmek için birkaç girişimde bulunulmuştur. Oya ve ark., ağırlıkça %3 oranında organokili polipropilene, Zu ve ark. ise ağırlıkça %3 oranında organokili polistirene ilave ederek mekanik özelliklerde önemli artışlar elde etmiştir [12, 13]. Chan ve ark., epoksi reçinenin mekanik özellikleri üzerine nanokilin güçlendirme etkisini araştırmışlar, %5 nanokil ilave edilen epoksi reçine sisteminin çekme gerilmesi değerlerinde %25, tokluk değerlerinde ise %34 artış olduğunu saptamışlardır [14]. Polimer matris ve istiflenen nanokil tabakaları arasındaki etkin yük transferi, polimer/kil nanokompozitlerinin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için potansiyel mekanizmalar olarak tartışılmıştır [5,14]. Yarı-kristalin polimerlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için kristalleşme derecesinin geliştirilmesi bir başka önemli nokta olarak anlatılmıştır [15]. Kil-polimer nanokompozitlerin özelliklerindeki gelişme mekanik özelliklerle sınırlı değildir. Isıl bozunma sıcaklığı, alev geciktirme davranışı, ısı kararlılık, oksijen bariyer özelliği, biyobozunur polimerlerin bozunma mekanizmasındaki etkinliği polimer içerisine ilave edilen nanokil ile büyük oranda ilişkilidir [7, 16-20].

Pek çok araştırmacı tarafından PP/kil nanokompozit çalışmalarında uyumlaştırıcı ve kil çeşitleri, kompozit içerisindeki konsantrasyonları, farklı proses yöntemleri, proses edilme şartları gibi değişkenlerin mekanik, termal, morfolojik özelliklere etkileri araştırılmıştır.

Lopez-Quintanilla ve ark. (2005) farklı uyumlaştırıcılar, farklı nanokil çeşitleri ve farklı tür karıştırma yöntemlerinin nanokompozitler üzerindeki mekanik etkilerini araştırmışlardır. Çalışmada, polipropilen/kil nanokompozitlerini glisidil metakrilat (GMA), akrilik asit (AA), maleik anhidrit (MA) gibi üç farklı uyumlaştırıcı kullanarak hazırlamışlardır. Üç farklı kil çeşidi: doğal montmorillonit (Cloisite Na⁺) ve kimyasal modifiyeli killeri Cloisite 20A ve Cloisite 30B kullanılmıştır. Nanokompozitleri iki karıştırma yöntemi kullanılarak çift vidalı bir ekstrüderde ergiyik halde karıştırarak hazırlamışlardır: tek aşamalı karıştırma ve iki aşamalı karıştırma. Deneysel sonuçlarına kil dağılımının ve arayüzey tutunmasının matris modifikasyonundan büyük ölçüde etkilendiği görülmüştür. Polar grupların polarite ve reaktivitesi daha iyi arayüzey tutunması sağlayarak mekanik performansı arttırmıştır. PP-g-GMA ve PP-g-MA uyumlaştırıcıların, PP-g-AA'dan daha iyi performans sağladığı belirlenmiştir. Tek adımlı karıştırma koşullarına kıyasla iki aşamalı karıştırma kullanıldığında nanokil daha iyi dağıtılmış ve eksfoliye bir yapı elde edilmiştir. Elde edilen çekme dayanımı saf PP'den %22 fazla olarak bulunmuştur [21].

Garcia-Lopez ve ark. (2003) iki farklı nanokil (ticari kil Nanomer I30 ve oktadesilamonyum iyonu ile modifiye edilen sodyum bentonit) ve iki farklı uyumlaştırıcı katkı (dietil maleat ve maleik anhidrit) kullanımının PP/MMT nanokompozitlerinin mekanik ve morfolojik özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Çalışmada, istenen mekanik özelliklere erişebilmek için MMT ve PP polimer matrisi arasındaki arayüzey tutunmasının önemini vurgulayan araştırmacılar, mekanik özellikleri çekme ve darbe testleriyle gözlemlemiştir. Elde ettikleri verilere göre, ticari kil Nanomer I30 (ağ. %7) ve PP-g-MA (ağ. %21) uygulanan kullanımda PP nanokompozit elastiklik modülünün önemli oranda arttığı görülmüştür. MA içeren PP/MMT nanokompozitlerin eksfoliye yapı oluşturdıkları da gözlenmiştir [22].

Garcia-Lopez ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada PP, oktadesilamonyum modifiyeli kil (sabit ağ. %4 oranında) ve PP ile kili uyumlu hale getirmek için maleik anhidrit modifiyeli PP oligomerler (PP-g-MA) çift vidalı ekstrüzyon ile ergiyik işleme yöntemiyle karıştırılmıştır. PP-g-MA miktarının mekanik ve reolojik özellikler üzerindeki etkisini değerlendirmek amacıyla çalışma yürütülmüştür. En yüksek

eriyik akış indeksi (MFI), maleik anhidrit yüzdesinin en fazla olduğu (%45) noktada ölçülmüştür. Ölçülen bu değer saf PP eriyik akış indeksinin yaklaşık iki katıdır. En iyi elastiklik modülü değeri %4,6'lık maleik anhidrit içeren bileşim ile elde edilmiştir [23].

Akbari ve Bagheri (2012) polipropilen/montmorillonit nanokompozitlerini çift vidalı bir ekstrüder kullanarak ergiyik işleme yöntemi ile hazırlamıştır. Uyumlaştırıcı, ekstrüder vida hızı ve besleme oranının nanokompozit özelliklerine etkisi incelenmiştir. Sonuçlara göre uyumlaştırıcı kullanıldığında kil ile polimer arasındaki uyumluluk arttığından hem kilin tabakalar arası boşluğu artmış hem de elastik modülün iyileştirilmesi sağlanmıştır. Düşük vida hızlarında ve düşük besleme oranında daha yüksek mekanik değerlere ulaşılmıştır [24].

Hasegawa ve ark. (2000) polipropilen-kil nanokompozitleri, maleik anhidrit modifiyeli PP ve organofilik kil kullanarak, ergiyik işleme yöntemi ile hazırlamışlardır. Bu nanokompozitlerde, kilin silikat tabakaları az miktarda maleik anhidrit grubu varlığında eksfoliye olarak, mono tabakalara dağılmıştır. Çalışmada ağırlıkça %5 kil içeren polimer nanokompozitin çekme modülü saf polipropilenden 1,9 kat daha yüksek bulunmuştur. Yapılan dinamik mekanik analiz (DMA) sonucunda bu nanokompozitin 60 °C' deki dinamik depolama modülünün, saf polipropilenin sahip olduğu modülden 2,5 kat fazla olduğu tespit edilmiştir [25].

Tjong ve ark. (2005), polipropilen/organik modifiyeli MMT nanokompozitlerini maleik anhidrit modifiyeli stiren-etilen-bütlen-stiren (SEBS-g-MA) kullanarak ergiyik işleme yöntemiyle hazırlamışlardır. Hazırladıkları numunelerin DSC verilerinden hesaplanan yüzde kristallik oranına göre; SEBS-g-MA oranı veya kil oranı arttıkça kristallik oranı yaklaşık %1-7 oranında düşmektedir. Yine DSC verilerine göre, %4 MMT içeren nanokompozitlerin kristalleşme sıcaklığı en yüksek iken saf PP'nin kristalleşme sıcaklığı ise en düşüktür. Ayrıca SEBS-g-MA içeriği yüzdesi arttıkça modül, çekme verileri düşmüş ancak darbe değerleri iyileşmiştir. Artan MMT içeriğiyle ise modül, çekme değerleri artmış, darbe değeri ise azalmıştır [26].

Geleneksel araştırma metotlarında kullanılan uyumlaştırıcı ajanlar yolu ile polimer nanokompozitlerde eksfoliye yapının elde edilmesi haricinde, köpük üretimi ile

polimer matris içerisindeki nano partiküllerin eksfoliye olmasını amaçlayan yenilikçi çalışmalar da mevcuttur [27-33]. Köpük kullanımının nanopartikül dispersiyonunda etkili olduğunu gösteren çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Köpük hücresinin büyüme süreci polimer/gaz çözeltisinin genişleme akışından kaynaklanmaktadır ve polimerin köpüklenmesi sırasında hücre duvarlarının iki-eksenli gerilmeye maruz kaldığı bilinmektedir. Polimer matris ve nanopartikül arasındaki ara yüz bağı sebebiyle, hücre büyümesi sırasında uygulanan iki-eksenli gerilme etkisi, matristen nanopartiküllerin üzerine aktarılır. Bu süreç, köpüklü numunelerdeki nanopartiküllerin yeniden dispers edilmesini destekleyen eğilimde olduğu vurgulanmaktadır [27]. Literatürde bazı araştırmacılar polimer nanokompozit köpüklerin içerisinde nano-takviyeler kullanarak nanokompozitlerin dispersiyonunu iyileştirdiklerini rapor etmişlerdir [28-30].

Treece ve ark. (2006), uyumlaştırıcı kullanılan polipropilen/kil nanokompozitlerini hazırlamak için iki farklı ergiyik işleme yöntemini araştırmıştır: (1) konvansiyonel çift vidalı ekstrüzyon ve (2) ekstrüder kovanına süperkritik karbon dioksit ($scCO_2$) doğrudan beslendiği tek vidalı ekstrüzyon. Maleik anhidrit uyumlaştırıcılı polipropilen ve ağırlıkça %1, 3 ve 5 miktarındaki organik modifiyeli montmorillonit kil, iki yaklaşım kullanılarak bir polipropilen homopolimeri ile ergiyik yöntemle harmanlanmıştır. Sonuçlara göre %5 kil içeriğine sahip polipropilen/kil nanokompozitlerde, çift vidalı ekstrüzyonun yüksek kayma yaratması nedeniyle gelişen dispersiyon ile modül değerinin %15 arttığı; bunun yanında $scCO_2$ gaz yardımcı tek-vidalı ekstrüzyonda kaymanın artması neticesinde ise modül değerinin %1,8 arttığı vurgulanmıştır. Her iki durumda da eksfoliye yapı gözlenirken, bu yapı çift vidalı ekstrüzyonda daha fazladır. Ayrıca, kil ve $scCO_2$ arasındaki temas süresinin arttırılmasının, $scCO_2$ 'nin eksfoliyasyonunu (tabakalara ayrılması) pozitif olarak etkileyeceği de vurgulanmıştır [31].

Zhai ve ark. (2010), fiziksel şişirme ajanı olarak CO_2 içeren köpük ekstrüzyon yöntemi kullanarak doğrusal genleşme oranı yaklaşık 18'den fazla ve hücre yoğunluğu yaklaşık 1.7×10^8 hücre/ cm^3 'ün üzerinde olan nanokompozit köpükler üretmiştir. Sonuç, aynı köpüklenme koşullarında bile elde edilen 1,7-2,2 genleşme oranı ve 103-105 hücre/ cm^3 hücre yoğunluğuna sahip saf homopolimer PP

köpüklerden daha iyi olduğu yönündedir. PP matrisindeki nanokilin yarı-eksfoliye yapıda olduğu gözlemlenmiş ve nanokil varlığının PP eriyiğın viskoelastik özelliklerini ve köpük davranışını büyük ölçüde etkilediğı görülmüştür. Az miktarda nanokil ilavesi dahi hücre duvarının çok ince olduğı ve hücre dağılımının homojen olduğı düşük kalıp sıcaklıklarında PP köpüklerin hücre morfolojisini önemli ölçüde geliştirdiğı bulunmuştur. Nanokil içeriğı ağırlıkça %5'e kadar arttırıldığında, daha geniş kalıp sıcaklık aralığında hücre morfolojisi kademeli olarak gelişmiştir. Köpük numuneler arasında, kalıp sıcaklığından ve nanokil dahiliyetinden etkilenen bir kristal boyut dağılımı gözlemlenmiştir [32].

Ellingham ve ark. (2017), grafen takviyeli polipropilen kompoziti ergiyik karıştırma yöntemiyle çift vidalı bir ekstrüzyonda CO₂ gazı etkisi altında elde etmişlerdir. Nanokompozitler, ağırlıkça %0,5 oranında grafen içerecek şekilde üretilmiştir, CO₂ ise süper kritik noktanın altındaki basınçlarda kovana verilmiştir. Yapı içerisine giren CO₂'in polimer içerisindeki genişleyen kabarcık yüzeyinde eş-eksenli bir akış olduğı gözlemlenmiştir. Bu genişleyen akışın sadece kayma gerilmesinin yaratacağı gerilmenin üzerinde gerilme yaratarak, varolan nanopartikül topaklarının parçalanmasına yardımcı olduğı saptanmıştır. Bu işlemin sonunda numuneler çeşitli yöntemlerle kıyaslanarak, dispersiyon ve eksfoliasyon oranlarında önemli artışlar olduğı belirlenmiştir. Çekme dayanımı sonuçlarına göre, iyi dağılıma sahip grafen malzeme dayanımının az miktarda arttırıldığı saptanırken, DSC sonuçlarına göre numunenin erime ve kristalleşme sıcaklığı dağılımının, bu iyileşmeden etkilenmediğı ancak camsı geçiş sıcaklığının belirli oranda etkilendiğı saptanmıştır [33].

Yapılan çalışmalara göre, polimer matrisli nanokompozit malzemelerde nanopartiküllerin matris içinde homojen olarak dağıtılması için çeşitli kimyasal dispersantlar (silan, maleik asit, stearik asit vb.) kullanıldığı görülmektedir. Öte yandan, polimer nanokompozit köpük üretiminde de nanopartiküllerin matris içerisinde dispersiyonunun başarılması için köpük ajanların bir dispersant gibi davrandığı görülmektedir. Köpük esaslı malzemelerde nanotakviyenin amacı, malzemenin gözenekli yapısından dolayı azalan mekanik özelliklerin artırılmasıdır. Yapılan bu tez çalışmasındaki temel hedef ise polimer matris içerisinde

nanopartikülün dağıtılmasında, köpük ajanının bir dispersant amacıyla kullanılması ve buna bağlı olarak mekanik özelliklerde de iyileşme sağlanmasıdır.

1.2 Tezin Amacı

Tezin amacı, polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında karşılaşılan en önemli problemlerden biri olan nanopartiküllerin topaklaşmasını önleyecek/azaltacak, literatürde alışlagelmiş yöntemlere alternatif bir metodun uygulanmasıdır. Bu amaçla, polipropilen matris içerisine eklenen montmorillonit nanokillere ilave edilen kimyasal köpük ajan ile çift vidalı ekstrüderde ergiyik karışım metodu kullanılarak, matris içerisindeki nanopartikül dağılımının geliştirilmesi ve malzemenin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

Nanokompozit teknolojisi, geleneksel kompozitlere üstün özellikler sağlanmasında kullanılan önemli bir teknolojidir. Polimer matrisli nanokompozitlerin üretiminde, polimer malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesi ve üstün özellikler göstermesi beklenen bu malzemelerin geniş bir kullanım alanına kavuşabilmesi için en önemli hususlardan biri nano-katkının matris içinde homojen olarak dağıtılabilesidir.

Polimer matrisli nanokompozitlerde kullanılan nano takviyelerin topaklanması halinde özelliklerde iyileşme yerine düşüş olmakta ve arzu edilen takviyelendirme işlemi başarısız olmaktadır. Polimer nanokompozitlerin özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla yapılan köpük ajanının dispersant madde olarak kullanımı gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla, polimer nanokompozit ürünlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinde gelişmeler sağlanarak bu malzemelerin farklı alanlarda kullanılmasına katkı sağlanacaktır.

Polimer nanokompozitler, polimerik bir matris malzemesi (termoplastikler, termosetler veya elastomerler gibi) ve takviye edici nano ölçekli bir malzemeden (nanopartikül) oluşur. Nanopartikül, nanometre ölçeğinde en az bir boyuta sahiptir. Polimer nanokompozitler; mekanik özellikler, gaz bariyer özelliği, termal kararlılık ve alev geciktirme gibi alanlarda önemli gelişmeler göstermektedir [34].

Polimer nanokompozit özelliklerini etkileyen birçok faktör vardır:

- Ergiyik karıştırma, çözücü harmanlama, yerinde polimerizasyon ve emülsiyon polimerizasyonu gibi sentez yöntemleri
- Polimer nanokompozit morfolojisi
- Nanopartikül tipleri ve yüzey işlemleri
- Polimer matrisin kristalleşmesi, molekül ağırlığı, polimer kimyası ve termoplastik veya termoset olması gibi.

Polimer nanokompozitler özellik gelişimine mekanik özelliklerde iyileşme, gaz bariyer özelliği ve alev geciktirme özelliği kazandırma, boyutsal kararlılık, termal genleşme, termal iletkenlik, aşınma direnci ve kimyasal dayanım özelliklerini geliştirerek çeşitli avantajlar sağlamaktadır. Öte yandan, viskozite artışı ile proses edilmesi zorlaşabilir, dispersiyon zorluğu, optik sorunlar, sedimentasyon ve farklı karbon içeriğindeki nanopartikül kullanıldığında oluşan siyah renk gibi dezavantajları bulunmaktadır [34].

2.1 Polimer Matrisler

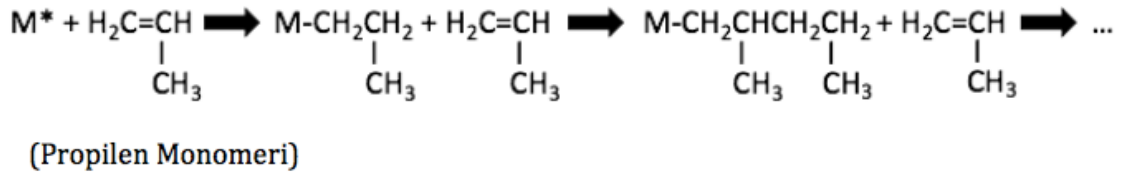
Genel olarak polimerler termoplastik, termoset ve elastomerler olmak üzere üç temel grupta sınıflandırılırlar. Termoplastikler; kimyasal, fiziksel, mekanik ve termal özellikleri ile günlük uygulamalardan gelişmiş uygulamalara kadar geniş alanda sıklıkla kullanılan malzemelerdir. Termoplastiklerin termosetlere kıyasla avantajları, tekrar işlenebilir, geri dönüştürülebilir, amorf ve yarı kristalin yapılarından kaynaklanan farklı özellik aralıklarına sahip olmaları ve daha kısa işlem süresi gerektirmeleridir [34].

Günlük ve mühendislik uygulamalarında en çok kullanılan termoplastik polimer gruplarından biri poliolefinlerdir (polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS)). Bunların yanında poliamidler, polikarbonat, poliakrilonitril, polimetilmetakrilat, polifenilenoksit, polifenilensülfid, poliüretan, akrilonitril-bütadien-stiren terpolimeri, stiren-akrilonitril kopolimeri, polivinilklorür ve bazı biyobozunur polimerler kullanılan termoplastik polimerler arasında yoğun ilgi görmektedir. Termoset polimerler; üre, melamin, epoksi, fenolik reçineler, vinil esterler, termoset polyesterler, termoset poliüretanlar ve silikonlar yoğun olarak kullanılmaktadır. Bunlara ilaveten, kullanılan bazı elastomer çeşitlerine kauçuk elastomerler ve bazı elastomerik poliüretan ve silikonlar örnek olarak verilebilir [34].

2.1.1 Polipropilen

Polipropilen, bir katalizör varlığında, kontrollü ısı ve basınç altındaki petrol rafinasyonunun bir yan ürünü olan propilenin polimerize edilmesiyle hazırlanır [35]. Propilen, sadece karbon ve hidrojen atomları içeren doymamış bir hidrokarbondur. Polimerizasyon reaksiyonunda, birçok propilen molekülü (monomerler), büyük bir polipropilen molekülü oluşturmak için birleştirilirler. Reaksiyonun oluşması için propilen monomerleri organometalik bir geçiş metali katalizörü ile reaksiyona sokulur. Büyüyen polimer zincirindeki metalik fonksiyonel grup ile propilen monomerinin doymamış bağları arasındaki reaksiyon ile propilen molekülleri sırayla yapıya eklenir. Gelen propilen molekülündeki çift bağlı karbon atomlarından biri, metal katalizör (M^*) ve polipropilen zincirinin son karbon atomu

arasındaki bağı içine eklenir. Polimer, uzun ve doğrusal bir karbon atomu zinciri şeklindedir ve zincirdeki diğer her bir karbon atomuna bağlı metil (CH₃) gruplarından oluşmaktadır (Şekil 2.1). Zincir reaksiyonu sonlanana kadar binlerce propilen molekülü ardışık olarak eklenebilir [36, 40].



Şekil 2.1 Polipropilen oluşum reaksiyonu [41]

Şekil 2.1’ de anlatılan form iyi fiziksel, mekanik ve termal özelliklere sahip yarı kristalin yapıdaki katı bir ürün olan izotaktik PP’nin (i-PP) oluşturulmasında kullanılır. Yarı-kristalin PP üretiminin bir yan ürünü olan başka bir PP formu ise çok daha düşük hacimlerde üretilen ve çok zayıf mekanik ve termal özelliklere sahip olan yapıştırıcılar, sızdırmazlık malzemeleri ve kauçuk ürünlerde kullanılan yumuşak, yapışkan bir malzeme olan “ataktik PP (a-PP)” dir. İzotaktik PP, kısmi kristalleşirken ataktik PP ise kristalleşmeyen, amorf bir yapıdadır [41].

Yarı-kristalin PP, hem kristalin hem de amorf fazları içeren termoplastik bir malzemedir. Her fazın görece miktarı, polimer zincirlerinin yapısı ve stereo-kimyasal karakteristiğine bağlıdır [41].

Yarı kristalin hal, katı formda sadece propilen monomeri içeren polipropilen homopolimer PP (HPP) olarak adlandırılır ve bu i-PP formunu ifade etmede kullanılır. PP zincirlerinde bir komonomer olarak %1-8 aralığındaki seviyelerde etilen içeren polipropilen, rasgele kopolimer (RCP) olarak adlandırılır. RCP, HPP ile karşılaştırıldığında daha yüksek darbe dayanımı ve esnekliğe sahiptir. HPP içeriğine karıştırılmış %45-65 etilen içeriğine sahip RCP fazı ise darbe kopolimeri (ICP) olarak adlandırılır. ICP, RCP ve HPP’den daha yüksek bir darbe dayanımına sahiptir ve düşük modül, yüksek esnekliği olan bir polipropilen türüdür. PP zincirindeki etilen monomeri düzenli zincirdeki bir kusur gibi kendini gösterir, dolayısıyla zincir kristallenebilirliğini engeller. Etilen içeriği arttıkça, kristalit kalınlığı da giderek azalır ve bu durum erime noktası düşmesine neden olur [41]. Tablo 2.1’de izotaktik homo-polipropilenin özellikleri genel olarak verilmiştir.

Tablo 2.1 İzotaktik homopolipropilenin özellikleri [42]

Özellik	Birim	Değer
Yoğunluk	g/cm ³	0,91-0,94
Çekme mukavemeti	MPa	22-34
Su emme, 24 saat	%	0,01
Uzama	%	3-700
Yumuşama noktası, T _g	°C	140-150
Erime sıcaklığı, T _m	°C	160-166
Termal genleşme	°C ⁻¹	5,8.10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁴

Polipropilen türlerine ilişkin farklılıkların temelini polimerizasyon işleminden kaynaklandığı bilinmektedir ve bununla ilgili bilgilerden yukarıda bahsedilmiştir. Tablo 2.2’de çeşitli polipropilen tiplerine ait mekanik ve termal özellikler genel anlamıyla listelenmiştir.

Tablo 2.2 Çeşitli polipropilen türlerinin mekanik ve termal özellikleri [42]

Özellik	Homopolimer			Kopolimer	
Eriyik akış indeksi- MFI	3	0,7	0,2	3	0,2
Çekme mukavemeti (MPa)	34	30	29	29	25
Kopma uzaması (%)	350	115	175	40	240
Esneklik modülü (MPa)	1310	1170	1100	1290	1030
Vicat yumuşama noktası (°C)	152	148	148	148	147
Darbe dayanımı (Joule)	15	35	45	45	60

Polipropilen çok farklı işleme tekniklerine uygun (şişirme, dökme film, fiber, ekstrüzyon, üfleme, termoform, enjeksiyon) ve birçok farklı ticari uygulamada kullanılan çok yönlü bir termoplastik malzemedir. Tüm termoplastiklerin (0.9 g/cm^3) en hafiflerinden biridir. Yüksek mukavemet/ağırlık oranına bağlı olarak, diğer poliolefinlerden daha serttir. Tüm hammadde olarak kullanılan termoplastiklerin en yüksek erime sıcaklığına ($160-170 \text{ }^\circ\text{C}$) sahip olanlarından biridir ve diğer düşük maliyetli termoplastiklere kıyasla ısı direnci daha üstündür. Bununla birlikte proses kolaylaştırıcı katkılar eklenmemiş polipropilen düşük sıcaklıklarda kırılgan hale gelebilir [41].

Polipropilenin yorulma direncinin iyi olması, yaygın olarak kullanılmasında önemli bir etkidir; yönlendirilmiş bölgedeki dar bir kesit üzerinde yapılan bir yorulma testi için bir milyondan fazla tekrarlanan eğilmeye dayanabilir. Polipropilen mükemmel bir kimyasal dirence sahiptir, çok güçlü oksitleyici maddeler dışındaki çoğu organik çözücüye karşı dayanıklıdır ancak klorürlü çözücüler ve hidrokarbonlar nedeniyle yumuşama meydana gelebilir [41].

2.2 Polimer İşleme Teknikleri

Plastiklerin ve elastomerlerin işlenmesi, metallerin şekillendirilmesinde kullanılan işlemlere benzer işlemleri içerir. Bilindiği gibi termoplastikler erir ve termosetler nispeten düşük sıcaklıklarda sertleşir. Bu nedenle, metallerin aksine, işlenmesi nispeten kolaydır ve çok daha az güç ve enerji gerektirir. Plastikler genel olarak, görece daha kolay ve daha az işlemle yüksek üretim hızlarında kalıplanır, dökülür, biçimlendirilir ve karmaşık şekillerde işlenebilir. Ayrıca çeşitli tekniklerle birleştirilebilirler ve çeşitli işlemlerle kaplanabilirler. Plastikler ya ayrı (tek tek) olarak ya da film, levha, çubuk ve boru gibi sürekli ürünler olarak şekillendirilir, bu sürekli ürünler daha sonra ikincil işlemlerle çeşitli ayrı ürünler dönüşür. Üretilen ürünler polimer türü ve özelliğinden, parçaların şekil ve karmaşıklığından, üretim ve işleme özelliklerinden büyük ölçüde etkilenir [43].

Plastikler genellikle üretim tesislerine pelet, granül veya toz halinde gönderilir ve (termoplastikler) şekil verme işleminden hemen önce eritilir. Ardından istenilen şeklin verildiği parça katılaştırılır ve ürün elde edilir. Plastik ve plastik karışımlarını

şekillendirmede kullanılan en yaygın işlem türleri aşağıda, bir takım karakteristik özellikleri ile birlikte verilmiştir [43].

Tablo 2.3 Çeşitli polipropilen tiplerinin mekanik ve termal özellikleri [42]

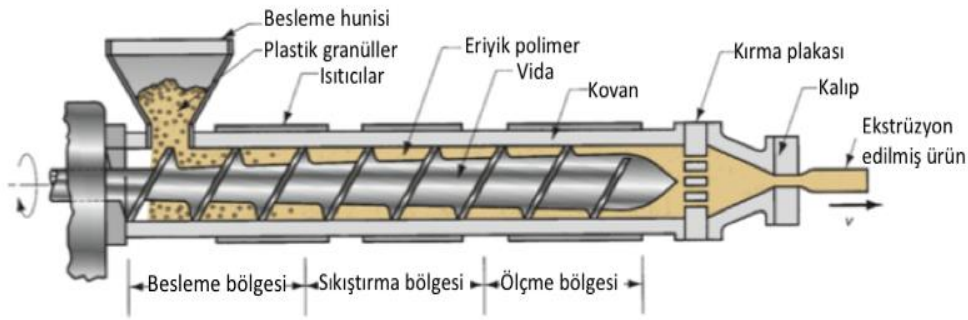
Proses	Karakteristik
Ekstrüzyon	Sürekli, standart katı, içi boş ve karmaşık enine kesitler, yüksek üretim hızları nispeten düşük takım maliyeti geniş toleranslar
Enjeksiyon kalıplama	Çeşitli boyutlarda karmaşık şekiller; ince cidarlar, çok yüksek üretim hızları, pahalı takım, yüksek boyutsal doğruluk
Yapısal köpük kalıplama	Yüksek dayanım/ağırlık oranındaki büyük parçalar, enjeksiyonlu kalıplamadan daha ucuz takım, düşük üretim hızları
Şişirme kalıplama	İçi boş, ince cidarlı parçalar ve çeşitli ebatlarda şişeler, yüksek üretim hızları, nispeten düşük takım maliyeti
Isıl şekillendirme	Az veya nispeten daha çok derinlikteki oyuklar, düşük takım maliyeti, orta üretim hızları
Sıkıştırma kalıplama	Baskı- kalıp dövme işlemine benzer parçalar, pahalı takım, orta üretim hızları
Transfer kalıplama	Sıkıştırma kalıplamadan daha karmaşık parçalar, daha yüksek üretim hızları, yüksek takım maliyetleri, bir miktar hurda kaybı
Döküm	Sabit veya bozulabilir, düşük maliyetli kalıplarla yapılan basit veya karmaşık şekiller, düşük üretim hızları
Kompozitlerin işlenmesi	Uzun çevrim süreleri, pahalı işlem, takım maliyetleri prosese bağlı

2.2.1 Ekstrüzyon İşlemi

Ekstrüzyon yöntemi metal, seramik ve polimerlerde kullanılan temel şekillendirme yöntemlerinden biridir. Ekstrüzyon ile işleme yöntemi, bir malzemedan üretilen parçanın kesiti kadar olan bir kalıp boşluğu boyunca akmasını sağlayan bir

sıkıştırma işlemidir. Termoplastik ve elastomer boru, tüp, çeşitli profiller, plakalar, film ve sürekli filamentler ekstrüzyon ile elde edilebilmektedir. Farklı boyutlarda elde edilen nihai ürünler, istenilen boyutlara kesilebilmektedir [44].

Polimer ekstrüzyonunda, hammadde granül veya toz formda olabilmektedir. Hammaddenin ısıtıldığı ve eritildiği bölüme kovan adı verilir. Besleme ünitesinden kovana verilen malzeme kovan içerisinde eritilerek vida hareketi yardımı ile ilerler. Kovanın içinde Şekil 2.2’de gösterildiği gibi, malzemenin kovanın içinden kalıba doğru ilerleyerek kalıp boşluğundan akmasına yarayan dönen bir vida bulunmaktadır. Vida ve kovan ekstrüzyon ile işleme yönteminin en önemli iki bileşenidir. Kalıp ekstrüzyon makinasının bir bileşeni değildir. Kalıp her ürüne yönelik imal edilebilen özel bir aparatır [44].



Şekil 2.2 Tek vidalı ekstrüzyon makinesi [44]

Kovan iç çapı farklı ekstrüderlerde 25-150 mm arasında değişmektedir. Kovan boyunun çapına oranı, L/D oranı olarak ifade edilir ve 10-30 arasında değişmektedir. Ekstrüzyon işleme ile üretimlerde genellikle termoplastik için yüksek L/D oranı seçilirken, elastomerler için ise düşük L/D oranları tercih edilmektedir. Hammaddeler, ilk olarak kalıbın bulunduğu son tarafın tam tersi tarafındaki yani baş taraftaki besleme ünitesine yüklenir. Temel çalışma prensibi olarak, granül polimerler yerçekimi etkisiyle kovan içerisinde bulunan dönen vidaya beslenir, vidanın dönmesi malzemenin kovan boyunca ilerlemesini sağlamaktadır. Kovanın dışında yer alan elektrikli ısıtıcılar sayesinde polimerin birincil erimesi gerçekleştirilir. Bununla beraber, polimerin kovan boyunca karıştırılması ve makinenin mekanik olarak çalışması sürtünme ile ilave ısı oluşumunu

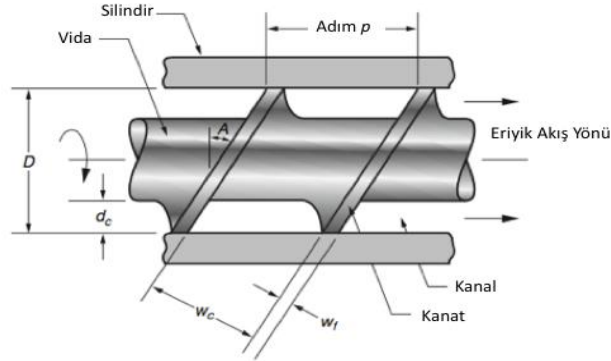
desteklemektedir. Böylece malzemenin eriyik halde kalması sağlanmaktadır. Bazı durumlarda, malzemenin karıştırılması esnasında meydana gelen sürtünmeden dolayı oluşan ısı ve kayma durumunun yeterli olması ile dışarıdan bir ısı takviyesine ihtiyaç duyulmaz. Ayrıca, polimerin aşırı ısınmasına karşı termal bozunmasının engellenmesi ve sıcaklığın belirli standartlar içerisinde korunabilmesi için kovanın dıştan soğutulması da gerekmektedir [44].

Ekstrüderin içerisinde yer alan vidanın çeşitli görevleri yerine getirebilmesi için farklı bölümleri bulunmaktadır. Bunlar:

1. Bölüm, besleme bölgesi olarak adlandırılır. Malzemenin besleme ünitesinden alınarak birincil olarak ısıtıldığı bölümdür. Bu kısımdaki dişler (vida adımları) sayesinde, uygulanan basınçta belirli bir artış sağlanarak besleme ünitesinden alınan plastik malzeme ileriye doğru iletilmektedir.
2. Bölüm, sıkıştırma bölgesi olarak adlandırılır. Bu bölüm malzemenin sıkıştırıldığı alandır. Bu bölge aynı zamanda malzemenin eriyik faza geçtiği ve granüller arasında kalan havanın uzaklaştırıldığı bölümdür. Gaz alma bölümü bulunan makinelerde gaz bu bölümlerden uzaklaşırken, olmayan makinelerde ise gaz polimer hareket yönünün aksine giderek besleme ünitesinden dışarı çıkmaktadır.
3. Bölüm, Ölçme bölgesi olarak adlandırılır. Eriyik malzemenin homojenleştirilerek kalıp içerisine iletilmesi için basıncın uygulandığı bölümdür. Bu bölgede plastik malzeme, vida devrine bağlı olarak sabit bir hız ve kalıp boşluğu boyutuna bağlı olarak değişen basınçta kalıba beslenmektedir.

Ekstrüzyon vidaları, dönüş hızı ve geometrisi baz alınarak tanımlanmaktadır. Şekil 2.3'te ekstrüzyon vidasının geometrisi gösterilmektedir. Vida, spiral dişler ve bu dişler arasından eriyik polimerin akışına izin veren kanallardan oluşmaktadır. Vida döndüğünde, dişler sayesinde besleme ünitesinden alınan polimer malzeme kanallar boyunca kalıba doğru iletilir ve dişin dış çapı, kovan çapından 0,05 mm kadar küçüktür. Bu farkın etkisiyle eriyik polimerin kanal içindeki akışında oluşabilecek muhtemel bir geriye dönük akış önlenmektedir. Dişin kanat genişliği w_f ile ifade edilir. Vidalar, kovanın içinde oluşacak sürtünme ve aşınmalara karşı dirençli malzemelerden, genellikle de sertleştirilmiş çelikten yapılmaktadır.

Genellikle vida çapları (D) ile hatve (p) değerleri birbirine eşittir. Vidanın helis açısı (A) ile sembolize edilmiştir ve $\tan A = (p/\pi D)$ olarak hesaplanabilir [44].



Şekil 2.3 Ekstrüzyon vidası görüntüsü [44]

Vidanın üç ayrı bölgesinde de polimere uygulanan basınç artışı, kanal derinliği (d_c) ile gösterilmektedir. Şekil 2.2’de görüleceği üzere, besleme bölgesinde kanal derinliği en fazladır. Bunun sebebi, besleme ünitesinden kovana olabildiğince fazla malzemenin alınmasını sağlamaktır. Sıkıştırma bölgesindeyse kanal derinliği azalmaktadır. Böylece polimer sıcaklık ve sürtünme etkisi ile eridikçe, polimer üzerindeki basınç en yüksek değere erişmektedir. Ölçme bölgesindeki kanal derinliği küçüktür. Polimer akışı kırma ve elek plakası tarafından kısıtlanmasına rağmen basınç akışa karşı maksimum değerine ulaşmaktadır, basıncın erişeceği değer kalıp boşluğu boyutuna da bağlıdır. Her bölümün eşit olduğu vida tasarımları özellikle kademeli eriyen polimerler için uygundur. Ancak, diğer polimerler için farklı boyların seçilmesi mümkündür. Poliamid gibi yarı-kristalin polimerler belirli bir sıcaklıkta aniden eridikleri için daha kısa sıkıştırma bölgesine sahip vida tasarımlarının kullanımı daha uygun olacaktır. Amorf yapılı polimerler için ise sıkıştırma bölgesi neredeyse vida boyunun tamamını kapsayacak şekilde olmalıdır. Her malzeme için farklı vida tasarımı kullanımı mümkündür [44].

Polimer kovan boyunca ilerleyerek kalıba ulaşmaktadır. Kalıba ulaşmadan hemen önce polimer bir ekran plakası ile karşılaşmaktadır. Ekran plakası, üzerinde küçük eksenel delikler içeren ve bir seri tel ağıyla destelenen rijit bir kırıcı plakadan oluşur. Ekran plakasının amacı; polimerin içinde bulunan safsızlıkların süzülmesi, ölçme bölgesinde basınç artışı sağlaması ve polimer akışını güçlendirerek daha önceki

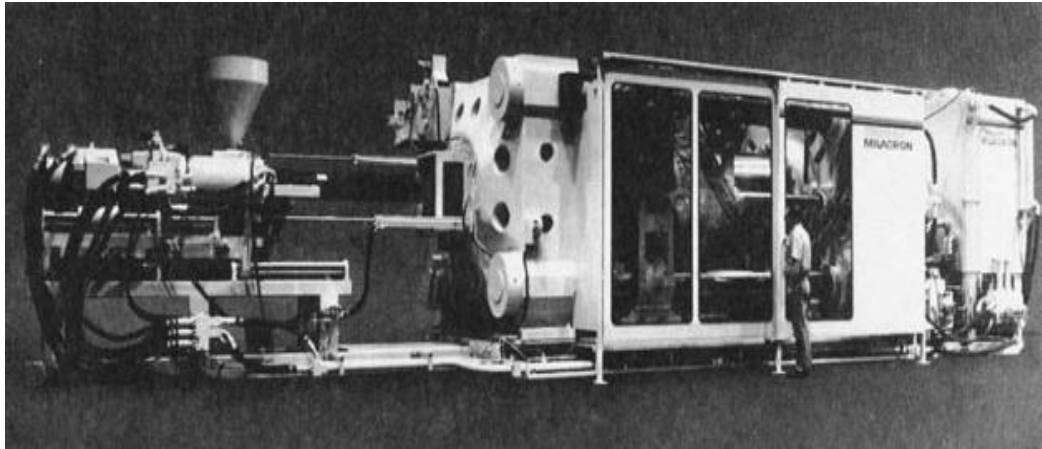
akıştan kazanılan şekilsel hafızanın silinmesini sağlamaktır. Son aşamadaki şekil hafızasının oluşması olayı, polimerin viskoelastik davranışından meydana gelmektedir. Bu durum ekstrüde edilmiş plastik ürünlerde burulma ve distorsiyon problemlerini önlemek amacı ile önemlidir [44].

2.2.2 Enjeksiyon Kalıplama İşlemi

Enjeksiyon kalıplama işlemi, ısıtılarak eriyik faza getirilen polimerin yüksek basınç altında kalıp boşluğuna doldurularak katılaştırılması esasına dayanmaktadır. Enjeksiyonla kalıplanan ürünler, kalıbın şeklini alarak kalıp boşluğunda katılaşmakta ve kalıp dışına alınarak nihai şeklini almaktadır. Enjeksiyon işleminde parça imalat süreleri kısa, üretim süreci hızlıdır ve bir parça için yaklaşık üretim süresi pek çok farklı parametreye göre (parça büyüklüğü, karmaşık parça tasarımı, kalıp göz sayısı, enjeksiyon parametreleri vb.) değişebilmektedir. Enjeksiyon ile işleme yönteminin en büyük avantajı eriyik polimerin parça geometrisiyle aynı şekilde kalıp gravürünün içinde katılaştırılmasıdır. Bu nedenle, parça üzerindeki şekil ve boyut hassasiyeti yüksektir ve bu yöntemde parçanın kalıp dışına alınması da kolaydır. Enjeksiyon kalıplama yöntemi genellikle termoplastiklerin enjeksiyonu için kullanılmaktadır [44].

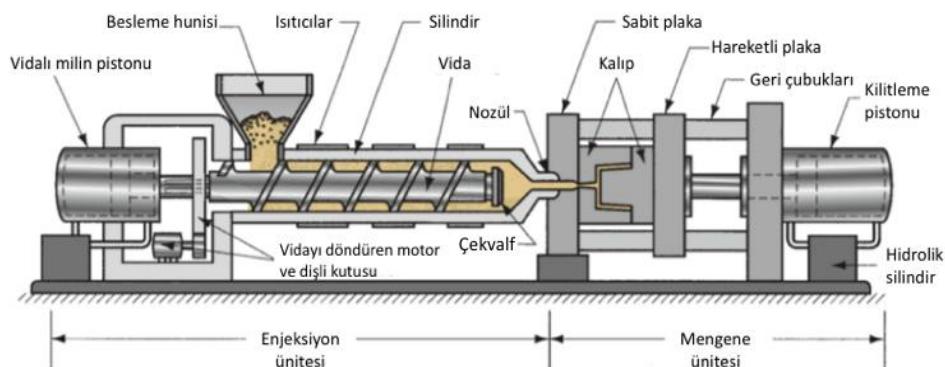
Plastik enjeksiyon, basınçlı döküm yöntemi vasıtası ile türetilmiş bir plastik işleme yöntemidir. Yüksek kapasiteli bir enjeksiyon makinasının fotoğrafı Şekil 2.4'te verilmiştir. Şekil 2.5'te şematik olarak verilen bir enjeksiyon makinası ve makinanın bölümleri gösterilmiştir. Enjeksiyon makinaları temel olarak iki bölümden meydana gelir: ilki plastik enjeksiyon ünitesi, ikincisi ise kalıp sıkıştırma (mengene) ünitesidir. Enjeksiyon ünitesi, ekstrüzyon makinasına benzer ve bu birimde; bir kovan, kovanın içinde bir vida ve vidaya polimer granüllerinin beslenmesi için bir besleme ünitesi bulunmaktadır. Kovan içinde bulunan vida, ekstrüder vidasının çalışma prensibi ile çalışmaktadır ve polimer malzemenin karıştırılması ve hızlı bir şekilde kalıba doğru ilerlemesi için dönme hareketi yaparken aynı zamanda malzemenin ısıtılmasını da sağlamaktadır. Vida ucunda bulunan geri dönüşsüz bir valf- çek valf olarak adlandırılır- aracılığıyla malzemenin vida dişleri arasından geri akışı önlenmektedir. Çevrimin ardından piston ilk konumuna geri dönmektedir.

Vidanın bu ileri-geri hareketinden dolayı, vidaya karşılıklı çalışan vida denmekte ve bu aynı zamanda makinanın türü de bu şekilde adlandırılmaktadır [44].



Şekil 2.4 Yüksek kapasiteli bir enjeksiyon kalıplama makinası [44]

Sıkıştırma, diğer adı ile mengene ünitesi, enjeksiyon makinasının ikinci kısmıdır. Sıkıştırma ünitesinin hareketi, kalıp hareketiyle doğrudan ilişkili olup, görevleri kalıbın iki yarısını aynı hizada tutmak, enjeksiyon aşamasında enjeksiyon kuvvetine karşı yeterli sıkıştırma kuvveti sağlayarak kalıbın kapalı kalmasını sağlamak ve işlem çevriminin gerekli aşamalarında kalıbın açılıp kapanmasını sağlamaktır. Mengene ünitesinde biri hareketli diğeri sabit iki adet plaka bulunur ve mengenedeki baskı gücünü hidrolik piston veya mekanik mafsallı ekipmanlar sağlamaktadır [44].



Şekil 2.5 Enjeksiyon kalıplama makinesi [44]

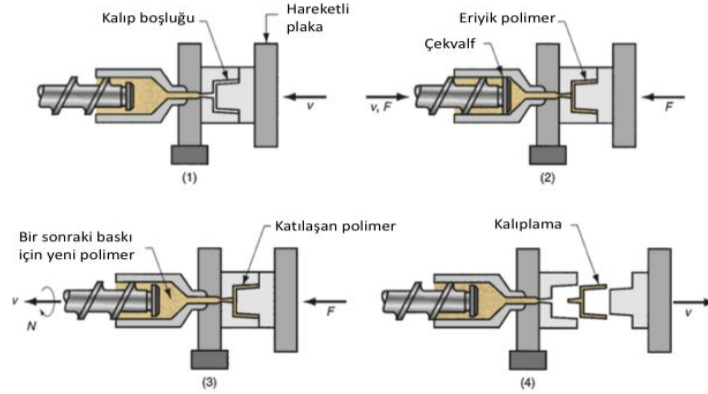
Termoplastiklerin enjeksiyon kalıplama çevrim şeması Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Çevrimin başlangıcında kalıp açıktır ve sırası ile gerçekleşen aşamalar şu şekildedir:

öncelikle kalıp kapanır ve kapama basıncını mengene uygular, sonrasında eriyiğin enjeksiyonu gerçekleşir. Bu aşamada, vidanın hareket etmesi ve malzemenin ısıtıcılar vasıtasıyla ısıtılması ile uygun sıcaklık ve viskoziteye sahip olan polimer, yüksek basınç yardımı-enjeksiyon basıncı olarak adlandırılır- ile kalıp içine iletilmektedir. Polimer, kalıp duvarıyla temas ettiğinde soğur ve katılaşmaya başlar. Kalıbın içindeki polimer malzeme soğurken, piston basınç uygulamaya devam etmektedir. Pistonun uygulamaya devam ettiği bu basınç ütüleme basıncı olarak adlandırılır. Bu sayede, eriyik polimerin katılaşıp soğuması sırasında meydana gelebilecek boyutsal çekme, kayıp ve büzülmeleri engellemek amacıyla kalıp içine basınç yardımı ile malzeme ilavesi sağlanmaktadır. Malzeme ilavesi yolluk bölgesindeki polimer malzeme soğuyarak katılaşana kadar etkili olmaktadır. Bir sonraki aşamada vida döner, geri dönüşsüz valf açılır ve kovana bir sonraki baskı için kullanılacak yeni polimer malzeme alınır. Bu aşamada geçirilen sürede kalıp içerisinde bulunan polimer malzeme tamamen katılaşır. Son aşamada kalıp açılarak, parça kalıp dışına alınır. Plastik enjeksiyon yöntemi ile üretimlerde kalıp imal edilecek parçaya göre özel olarak tasarlanarak üretilebilmektedir [44].

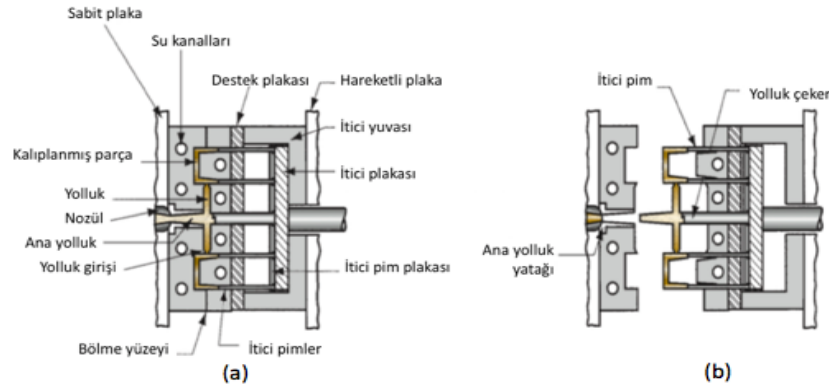
Şekil 2.7’ de konvansiyonel iki plakalı kalıplar gösterilmektedir. Konvansiyonel iki plakalı kalıplar enjeksiyon makinasında bulunan mengene ünitesindeki iki plakaya monte edilmektedir. Mengene ünitesi açıldığı anda, Şekil 2.7 (b)’de gösterildiği gibi kalıp yarıları da açılmaktadır. Enjeksiyon kalıplarının en önemli özelliği, kalıp yarılarının bölme yüzeyleri etrafından belirli bir malzemenin boşaltılması ile elde edilen kalıp boşluklarıdır. Malzeme boşaltılmasından sonra elde edilen boşluk, parçanın şeklini temsil etmektedir. Kalıplar tek boşluklu olabildiği gibi çok boşluklu da olabilmektedir. Çok boşluklu kalıplarda tek baskıda birden fazla parça elde edilebilmektedir. Şekil 2.7’de iki boşluklu bir kalıp gösterilmiştir. Bölme yüzeyi, basılan parçayı almak için kalıp yarılarının ayrıldığı yerde bulunmaktadır.

Şekil 2.7’ de konvansiyonel iki plakalı kalıplar gösterilmektedir. Konvansiyonel iki plakalı kalıplar enjeksiyon makinasında bulunan mengene ünitesindeki iki plakaya monte edilmektedir. Mengene ünitesi açıldığı anda, Şekil 2.7 (b)’de gösterildiği gibi kalıp yarıları da açılmaktadır. Enjeksiyon kalıplarının en önemli özelliği, kalıp yarılarının bölme yüzeyleri etrafından belirli bir malzemenin boşaltılması ile elde

edilen kalıp boşluklarıdır. Malzeme boşaltılmasından sonra elde edilen boşluk, parçanın şeklini temsil etmektedir. Kalıplar tek boşluklu olabildiği gibi çok boşluklu da olabilmektedir. Çok boşluklu kalıplarda tek baskıda birden fazla parça elde edilebilmektedir. Şekil 2.7’de iki boşluklu bir kalıp gösterilmiştir. Bölme yüzeyi, basılan parçayı almak için kalıp yarılarının ayrıldığı yerde bulunmaktadır.



Şekil 2.6 Enjeksiyon kalıplama çevrimi: (1) kalıbın kapanması, (2) kalıba polimer enjeksiyonu, (3) vida geri çekilmesi, (4) kalıbın açılarak parçanın dışarı alınması [44]



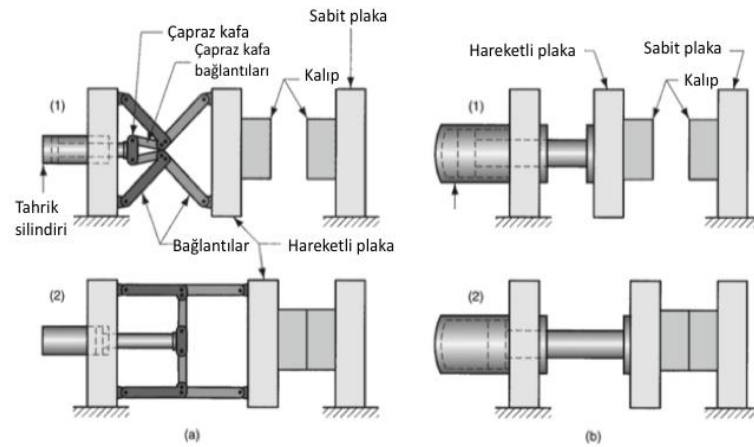
Şekil 2.7 Termoplastikler için iki plakalı kalıp detayı: (a) kalıbın kapalı hali ve (b) açık hali. Kalıp tek baskıda iki parça elde etmek için iki boşlukludur [44]

Bir kalıbın, eriyik polimerin enjeksiyon ucundan (nozül) kalıp boşluğuna geçişini sağlayan bir kanal sistemine sahip olması gerekmektedir. Bu kanal sisteminin içerdiği bölümler: yolluk (sprue), memeden kalıba girişi ifade eder; dağıtıcı yolluklar veya yatay yolluklar (runners), yolluk girişinden kalıp boşluklarına geçişini ifade eder; yolluk girişi (gate), polimerin kalıp boşluğuna girişini ifade etmektedir. Polimerin

kalıp boşluğuna girerken sıkışmasıyla birlikte kayma hızı artmakta ve dolayısıyla eriyik polimerin viskozitesi azalmaktadır. Kalıplarda, her bir kalıp boşluğuna giden bir veya birden çok yolluk girişi bulunmaktadır [44].

Enjeksiyon kalıplama çevrimi sonunda kalıplanmış parçanın kalıptan dışarı atılması için itici sistem gereklidir. İtici sistem enjeksiyon çevriminin tamamlanmasından sonra ürünün kalıptan dışarı atılmasını sağlamaktadırlar. Bu kalıp elemanlarının ürünü dışarı atarken, parçayı kalıptan zorlamadan atabilmesi için itici güçleri ayarlanabilmektedir. İtici pimler hareketli kalıp yarısına monte edilirler ve kalıp açıldığında, kalıp yarısında bulunan itici pimler parçayı iterek kalıptan ayrılmasını sağlamaktadırlar [44].

Enjeksiyon ile kalıplama işlemi sırasında, kalıba alınan eriyik polimerin soğuyarak kalıbın şeklini alması amacı ile kalına açılmış soğutucu kanallar harici pompa takviyeli bir soğutucu sistem yardımı ile soğutulurlar. Bu kanallar içerisindeki soğutucu su aracılığı ile kalıba dökülen eriyik polimerdeki ısı uzaklaştırılır. Polimerden ısının uzaklaştırılması kadar, kalıp içerisindeki sıcak polimerdeki havanın da uzaklaştırılması gerekmektedir. Havanın çok büyük kısmı itici pim boşluklarından tahliye edilmekte iken ek olarak bölme yüzeyine açılan dar hava kanalları vasıtası ile de havanın dışarıya atılması sağlanabilmektedir [44].



Şekil 2.8 İki farklı mengene tasarımı: (a) tek mafzallı kenetleme tasarımı: (1) açık, (2) kapalı; (b) hidrolik kenetleme tasarımı: (1) açık, (2) kapalı [44]

Enjeksiyon ile kalıplama yönteminin bir parçası olan mengeneler mafsallı, hidrolik ve hidromekanik olmak üzere üç farklı şekilde tasarlanmaktadır. Şekil 2.8(a)' da

gösterildiği gibi mafsallı mengenerlerin farklı tasarımları bulunmaktadır. Mafsalların hareketi ile mafsallı bağlantıları uzatılarak ya da kısaltılarak sırasıyla hareketli plakanın kapanma ya da açılma pozisyonuna gelmesi sağlanır. Mafsallı kilitleri çevrimin farklı aşamalarında hem yüksek hız hem de yüksek kuvvet sağlayabilmektedir. Mafsalların hareketi hidrolik silindirlerle veya elektrik motorları tarafından tahrik edilen bilyalı vidalar ile sağlanmaktadır. Mafsallı sistemler genellikle düşük tonajlı enjeksiyon makinelerinde kullanılırken, Şekil 2.8’de gösterilmiş olan hidrolik kitleme mekanizmaları ise yüksek tonajlı makinelerde kullanılmaktadır. Bu tipteki mengene üniteleri mafsallı olanlara göre daha esnek olmakta ve strok boyunca istenilen şekilde konumlamaya olanak sağlamaktadır. Hidromekanik mengenerler 1000 ton üzerindeki yüksek tonajlı makinelerde kullanıma uygundur. Bu mengene sisteminde; hidrolik silindirler kalıbı hızlıca kapanma pozisyonuna doğru hareket ettirmek için, mekanik sistem strok pozisyonunu sabitlemek için, yüksek basınçlı hidrolik silindirler ise kalıbı kapatmak ve arzu edilen tonajı uygulamak açısından etkilidir [44].

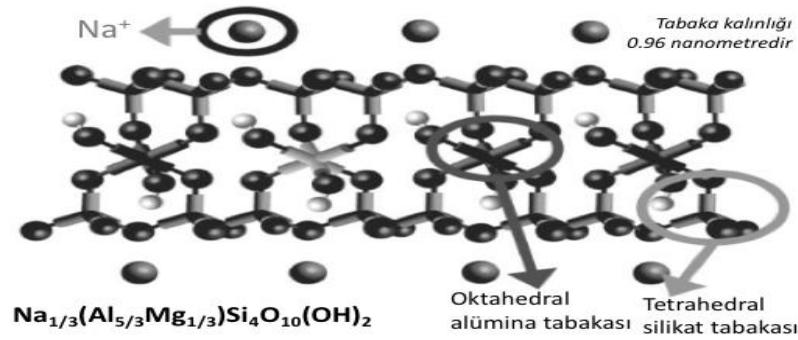
2.3 Nanotakviyeler

Polimer nanokompozitleri oluşturmak için polimer matrise ilave edilebilen ve ticari olarak temin edilebilen farklı türde nanotakviyeler vardır. Uygulamaya bağlı olarak, araştırmacı/üretici istenen etkiyi sağlamak için gereken nanotakviye türünü belirlemelidir [34]. Literatürde en sık karşılaşılan nanopartiküller:

- Montmorillonit nanokiller (MMT)
- Karbon nanofiberler (CNF)
- Karbon nanotüpler (CNT) [çok-duvarlı (MWNT), tek-duvarlı (SWNT), küçük-çaplı (SDNT)]
- Nanosilika (N-silika)
- Nanoalüminyum oksit (Al_2O_3)
- Nanotitanyum oksit (TiO_2)

2.3.1 Montmorillonit Nanokillerin Yapı ve Özellikleri

Farklı polimer matrisleri için yapılan uygulamalarda en çok incelenen nanopartikül nanokildir. Bentonitin (doğal kil) kökeni, genellikle volkanik küllerin bulunduğu yerde değişime uğramasına dayanır. Bentonit, montmorillonit içerir ancak bununda yanında cam, karışık-katmanlı killeri, illit, kaolinit, kuvarz, zeolit ve karbonatları da içerir ve kil toprağı 2 µm'den daha küçük parçacık boyutuna sahiptir. Genişleyen killeri fillosilikatlar, simektit ve montmorillonittir; genişlemeyen killeri ise talk, kaolin ve mikadır [34].



Şekil 2.9 Montmorillonit nanokillerin kimyasal yapısı [34]

Silika, montmorillonit killeri için baskın bileşendir ve alümina esaslıdır. Şekil 2.9'da gösterilen montmorillonit killeri için kimyasal yapısı, tetrahedral silikat tabakası ve oktahedral alümina tabakasını içeren tabakalardan oluşur. Tetrahedral silikat tabakası, Si_4O_{10} bileşimini tekrar eden ünitelerdeki SiO_4 gruplarının altıgen ağ oluşturarak birbirine bağlanmasıyla meydana gelir. Alümina tabakası, birbirine yakın şekilde yerleşmiş oksijen veya hidroksilleri içeren iki tabakadan oluşur; bunların arasında, oktahedral olarak düzenlenen alüminyum atomları, altı oksijen/hidroksilden eşit uzaklıktaki konumda bulunurlar. İki adet tetrahedral tabaka, oktahedral tabakayı araya sıkıştırır ve uç oksijenlerini sonraki yapıyla paylaşır. Bu üç tabaka, 0.96 nm'lik bir kalınlığa sahiptir. Montmorillonit kilin kimyasal formülü, $\text{Na}_{1/3}(\text{Al}_{5/3}\text{Mg}_{1/3})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 'dir. Doğal haldeki MMT kilinin yüzeyinde Na^+ bulunur. Montmorillonit organokilleri tam disperse olarak tasarlanan farklı polimer sistemlerini geliştirmesi için yüzeyleri genellikle modifiye edilir. Cloisite Na^+ , 15A, 20A, 30B, 93A, 25A ve 10A gibi Cloisite MMT killeri bu bölümde açıklanacak örnek ticari killerdir [34].

Cloisite Na⁺, doğal montmorillonittir. Bu plastik katkı maddesi; güçlendirme, ısıl dönüşüm sıcaklığı (HDT), termal genleşme katsayısı (CTE) ve bariyer özellikleri gibi plastiğin çeşitli fiziksel özelliklerini geliştirir.

Cloisite 15A ve 20A, bir kuaterner (dörtlü) amonyum tuzuyla modifiye edilen doğal montmorillonittir. Cloisite 20A ve 15A üretmek için tamamlayıcı ön-işlem özel kimyasalı (2M2HT: dimetil, dehidrojene mumyağı, kuaterner amonyum tuzu) kullanılır.

Cloisite 30B, kuaterner (dörtlü) amonyum tuzuyla modifiye edilen doğal bir montmorillonittir. Cloisite 30B'nin hazırlanması için tamamlayıcı ön-işlem özel kimyasalı (MT2EtOH: metil, mumyağı, bis-2-hidroksietil, kuaterner amonyum) kullanılır.

Cloisite 93A, terner (üçlü) bir amonyum tuzuyla modifiye edilen doğal bir montmorillonittir. Cloisite 93A'yı hazırlamak için, tamamlayıcı ön-işlem özel kimyasalı (M2HT: metil, dehidrojene mum yağı amonyum tuzu) kullanılır.

Cloisite 25A, kuaterner (dörtlü) amonyum tuzu ile modifiye edilmiş doğal bir montmorillonittir. Tamamlayıcı ön-işlem özel kimyasalı (2MHTL8: dimetil, hidrojene mum yağı, 2-etilhegzil kuaterner amonyum), Cloisite 25A'nın oluşmasını sağlar.

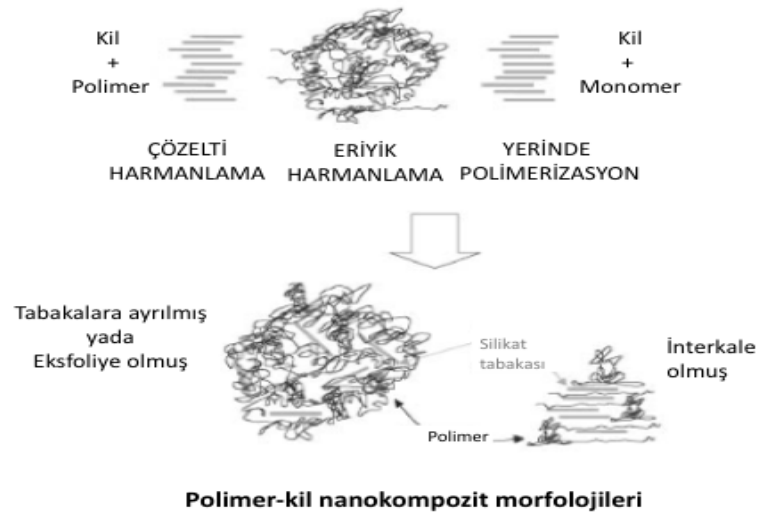
Cloisite 10A, kuaterner (dörtlü) amonyum tuzuyla modifiye edilen doğal bir montmorillonittir. Tamamlayıcı ön-işlem kimyasalı (2MBHT: dimetil, benzil, hidrojene mum yağı, kuaterner amonyum) Cloisite 10A'nın elde edilmesi için kullanılır.

2.3.2 Nanokilin Dispersiyonu

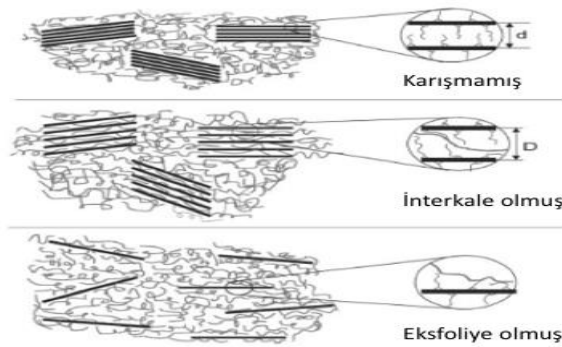
Sürekli polimer fazda organo-montmorillonitin eksfoliyasyonunun sağlanması, MMT killerin yüzey işleminin ve dispersiyonu sağlayacak ekipmanının karıştırma verimliliğinin bir fonksiyonudur. Cloisite Na⁺ gibi hidrofilik nanokil için, hem suda yüksek-kayma etkili karıştırma kullanılarak hem de Cloisite Na⁺'ya doğrudan çözücü su ilave ederek, sulu polimer çözeltisinde çözündürülmesi tavsiye edilir. Cloisite 10A, 20A, 25A, 30B ve 93A gibi hidrofobik nanokillerin farklı reçine sistemlerine dağıtılması için üç tip karıştırma ekipmanının kullanılması tavsiye

edilir. Önerilen ekipmanlar: sıvı reçineler için yüksek- kayma etkili karıştırıcı veya 3'lü dönen mil, viskoz reçineler için Brabender karıştırıcı, katı reçineler içinse iki-vidalı karıştırıcıdır [34].

Polimer kil nanokompozitlerinin hazırlanması, Şekil 2.10'da açık bir şekilde gösterilmiştir. Polimer-kil nanokompozitlerin oluşturulması için polimerin fiziksel durumuna bağlı olarak kilin polimere ilavesi çözelti harmanlama, ergiyik harmanlama veya yerinde polimerizasyon işlemleri ile yapılabilir [34].



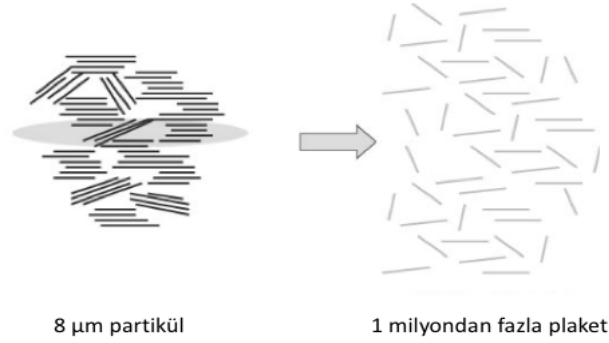
Şekil 2.10 Polimer-kil nanokompozit hazırlanmasının şematik gösterimi [34]



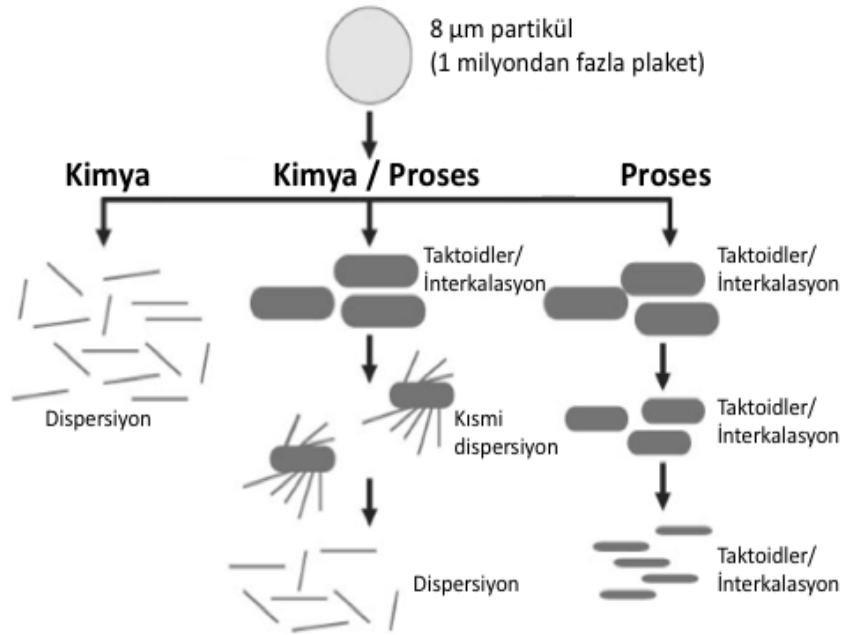
Şekil 2.11 Polimer matristeki kilin dispersiyon türleri [34]

Polimer nanokompozitler Şekil 2.11'de gösterildiği gibi (a) karışmamış, (b) interkale olmuş ve (c) eksfoliye olmuş (tabakalara ayrılmış) şeklinde morfolojik olarak sınıflandırılabilir. Polimer-kil nanokompozitlerde en çok istenen morfolojik durum eksfoliye olma, ardından ise interkalasyon durumudur [34].

Nanokil işlemenin zorluğu Şekil 2.12’de gösterildiği gibi, uygun işleme koşulu ve tekniği kullanarak 8µm partiküldeki 1 milyondan fazla plakete disperse etmektir. Dispersiyon mekanizması: (a)yerinde polimerizasyonda olduğu gibi kimyasal bir yol ile, (b) ekstrüzyondaki gibi bir işlemsel yolla, veya (c) Şekil 2.13’teki gibi kimyasal+işlemsel yol kombinasyonu ile (optimum yol) olabilir [34].



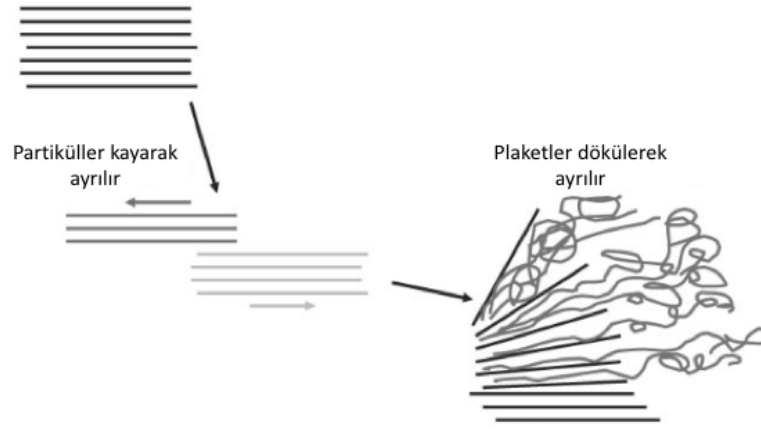
Şekil 2.12 Nanokil iyi proses edilirse 8 mikrometre partikül içeren 1 milyondan fazla plakete (tabaka) dönüşebilir [34]



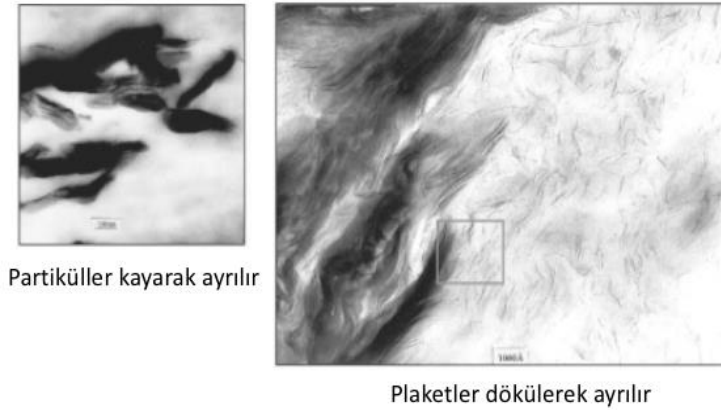
Şekil 2.13 Farklı türdeki nanokil dispersiyon mekanizmaları [34]

Şekil 2.14 ve 2.15 ayrıca, resim taslağında (Şekil 2.14) ve transmisyon elektron mikrografında (TEM) (Şekil 2.15) birbirinden ayrılan partiküllerin ve ayrı plaketlere

bölünmesi kavramını gösterirler. TEM, nanopartiküllerin polimer matrisindeki dağılıma derecesini belirlemede en kullanışlı alettir [34].



Şekil 2.14 Partiküllerin kayarak ayrılması ve tabakaların eksfoliye olmasının şematik gösterimi [34]



Şekil 2.15 Partiküllerin kayması ve tabakaların eksfoliye olmasına ait TEM mikrografları [34]

2.4 Dispersantlar

Nanopartiküllerin polimer içinde iyi dağılması çok zordur, çünkü yüksek yüzey enerjisine sahip partüküllerin aglomere olması daha kolaydır. Hidrofilik nanopartiküller ve hidrofobik polimerler doğaları gereği uyumlu değildir, bu da zayıf arayüz etkileşimine neden olur. Bu problem inorganik nanopartiküllerin polimer kompozitlerde etkin şekilde kullanılmasını engellemektedir. İnorganik nanopartiküllerin ve polimerlerin ön-fiziksel karışımları, partikül aglomerasyonu nedeniyle elde edilen malzemelerin mekanik özelliklerini zayıflatacaktır. Kırılğan

davranış gösteren nanopartikül aglomerler matrinden aktarılan gerilmeyi hemen hiç taşıyamayacak ve polimer kompozitlerin mekanik özelliklerini düşüreceklerdir [45]. İdeal bir nanokompozit herhangi bir aglomer içermemeli, optimum dolgu içeriğini ihtiva etmeli ve kendi bileşenlerinin fizikokimyasal özelliklerini korumalıdır [46]. Şimdiye kadar, bir dizi yöntem iki açıdan denenmiştir: nanopartiküller için yeni bileşim oluşturma (compounding) ve yüzeye ön işlem uygulanması yaklaşımlarının geliştirilmesi. Nanopartiküllerin birbirleri arasındaki etkileşim çok güçlü olduğundan, geleneksel karıştırma sistemlerinin sağladığı kayma gerilmesi, polimer eriyik veya çözeltisindeki nanopartikül aglomerlerini ayırmakta genellikle başarısız olur [47]. Mikrodolgu/polimer kompozitlerdeki partikül yüzey modifikasyonunun, partikül/partikül etkileşimini en aza indirerek ve partikül/matris etkileşimini arttırdığı için geniş çapta uygulanabilir bir teknik olduğu kanıtlanmıştır. Nanobilim ve nanoteknolojilerdeki son gelişmelerle, nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu ile polimer nanokompozit özelliklerinin ilişkisi büyük ilgi odağı olmaktadır [45].

İnorganik dolguların yüzey modifikasyonu genel olarak, dolgu maddeleri ve modifikatör arasında fiziksel ve kimyasal etkileşimler kullanılarak gerçekleştirilen ve dolguların üzerine organik tabakanın kaplanması anlamına gelir. Elde edilen bağ genellikle ikincil ve kimyasal bağların bir karışımıdır. Mikrokompozitler için yüzey işleme tekniklerinin iyi anlaşılabilmesi için arayüzeyin tanımlanması ve kompozit özellikleri üzerindeki arayüzey etkisinin çok iyi anlaşılması gereklidir [48]. Mikropartikül ve nanopartiküllerin uygulamaları arasında belirgin bir fark olmadığı bilinmektedir. Ancak modifikatörlerin, sıkı bağlı nanopartikül aglomerlerin arasına girmesinin, özellikle surfaktan işlemi ve polimer enkapsülasyonu gibi fiziksel işlemlerde oldukça zor olduğu bilinir [45].

Fiziksel muamele (düşük molekül ağırlıklı surfaktan veya yüksek molekül ağırlıklı bir polimer ile dolgu maddesini kaplama) genellikle parçacıklar ve modifikatör arasında ikincil kuvvetler (van der Waals, hidrojen ve elektrostatik kuvvetler gibi) ile oluşur. Bir surfaktan, bir veya daha fazla polar gruplu uzun bir alifatik zincir içerir. Surfaktan muamelesinin temeli, dolgu maddelerinin yüksek enerjideki yüzeyine surfaktan polar grubunun elektrostatik etkileşimiyle tercihi

adsorpsiyonudur. İyonik bağlar belirli koşullar altında oluşturulabilir. Sonuç olarak, partikülün yüzey enerjisi azaltılmış olur ve aglomerasyon bu şekilde önlenmeye çalışılır. Başka bir fiziksel işlem tekniği, ön-işlemli polimerler veya yerinde (in-situ) işlenmiş polimerlerle inorganik toz parçacıkların enkapsüle edilerek işlenmesidir. Surfaktanlara benzer şekilde, polimerik dispersanlar iki ana bileşenden oluşur. Bunlardan biri, dispersanların partikül yüzeyine hidroksil ve elektrostatik bağlar vasıtasıyla bağlanmasına yardımcı olan -OH, -NH₂, -NR₃⁺, -COOH, -COO⁻, -SO₃H, -SO₃⁻ ve -PO₄⁻² gibi fonksiyonel bir gruptur. Diğeri ise poliolefin, polyester, poliakrilat ve polieter gibi çözünebilen bir makromoleküler zinciri olabilir; bunlar düşük veya yüksek polariteye sahip farklı ortamlarda disperse olmaya uygundur [49].

Fiziksel yöntemlerle karşılaştırıldığında, kovalent bağlı modifikatörün partikül yüzeyinden ayrılması daha zor olduğundan, kimyasal etkileşime dayanan yüzey modifikasyonu daha etkilidir. Mevcut teknikler arasında, eşleme ajanı (coupling agent) muamelesi en popüler ve en kolay uygulanabilen yöntemdir. İnorganik dolgu ve organik matris arasındaki tutunmayı geliştirmek için silan, titanat ve zirkonat gibi çeşitli eşleme ajanları kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan silanlar, ön muamele koşullarına bağlı olarak, nanopartikülün hidrofilik özelliklerini farklı derecelerde indirgeyebilir. Bununla birlikte, eşleme ajanının nanopartikül yüzeyine uniform olarak kaplanmasının basit fiziksel ve mekanik yollarla gerçekleştirilmesi zordur. Makromoleküllerin inorganik partiküller üzerine aşılmasının (grafting), düşük molekül ağırlıklı surfaktanlar veya eşleme ajanları tarafından yapılan modifikasyonlara göre bazı avantajları bulunmaktadır. Polimer aşılansmış partiküller, aşılansan monomerlerin ve aşılama koşullarının uygun türlerinin seçimiyle istenen özelliklere sahip olabilir, böylece muamele edilen nanopartiküller ve matris arasındaki arayüz özellikleri, nanokompozit üretilirken özel olarak hazırlanabilir. Ayrıca nanokompozitler, nanopartikül ve aşılı/aşısız polimerleri içeren mikro bir yapıya dönüştüğünden dolayı kırılğan nanopartikül aglomerleri daha güçlenirler [49].

Polipropilen/nanokil dispersiyonunu sağlamak için kullanılan uyumlaştırıcılar için yaygın olarak maleik anhidrit aşılansmış yapılar kullanılmaktadır. Poliolefinler için kullanılan PE-g-MA, PP-g-MA ve SEBS-g-MA yapıların Polipropilen nanokompozitler

içinde yaygın kullanıldığı vurgulanmalıdır. Bir diğer yaygın kullanımda ise silan modifikasyonlu nanokil kullanımı vardır, ki ticari olarak direk modifiye edilmiş haliyle satışı da oldukça yaygındır [50-52].

2.4.1 Nanokilin Yüzey Modifikasyonu

Katmanlı silikatlar hidrofilik malzemeler olduğundan, matris görevi yapacak olan çoğu hidrofobik polimerler ile uyumlu hale gelmesi için organofilik (hidrofobik) yapılmalıdır. Organik işlemsiz tabakalı silikatlar sadece dispers olur ve çok polar polimerlerin varlığında ise fazlara ayrılır [34].

Organik işlem tipik olarak, istenilen organik katyon ile kil yüzeyindeki inorganik alkali katyonlar arasındaki iyon değişimi ile gerçekleştirilir. Organik işlem, inorganik silikat ve organik polimer arasındaki arayüzde gerçekleşir, polimer nanokompozit için hayati bir önemdedir ve bu nedenle sentetik işlemlere de uygun olmalıdır. Polimer nanokompozitlerin hazırlaması için solvent karıştırma, yerinde polimerizasyon ve ergiyik karıştırma sentetik yöntemler arasında bulunur. Polimer nanokompozit yapımında en "endüstri dostu" yöntemlerden biri eriyik karıştırmanın kullanıldığı işlemlerdir. Polimer ve organik modifiye edilen kil, polimerin erime noktasına kadar ısıtılarak, bir ekstrüder veya bir karıştırma kafası gibi bir karışım ekipmanı kullanılarak birlikte karıştırılır [34]. Aşağıda çeşitli kil yüzey işlemleri verilmiştir:

- Tekstil antistatik ajanları temel alan kuaterner amonyum tuzu (akım)
- Gelişmiş termal kararlılık sağlayan alkil imidazol
- Eşleme ve bağlama ajanları, reaktif seyrelticiler ve fonksiyonel amino bileşimleri olabilir.
- Diğerleri türler ise fosforlu iyonik bileşik içeren katyon tiplerinden oluşur.

3

Köpük Ajanlar

Köpük ajanlar, köpük polimer elde edilmesinde kullanılan önemli bir maddedir. Köpürtücü ajanlar birkaç farklı ancak benzer tanımlara sahiptir. Genelde bir köpük ajan, ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama esaslı yöntemlerde kullanılır. Fiziksel köpük ajanları, sıvı ya da gaz olarak proses içerisine enjekte edilen maddelerdir. Kimyasal köpük ajanlar ise proses sırasında gaz üretmek için ayrışan maddelerdir. Bazı fiziksel köpükleştirici ajanlar, eriyik basınç altında iken termoplastik eriyiğin içinde sıvı halde kalan pentan veya izopropil alkol gibi düşük kaynama noktası olan sıvılardır. Basınç düştüğünde, köpük ajan sıvı halden gaz hale hızla değişerek, eriyiği genişletmek için polimer çözeltisinden dışarı çıkar. Başka bir köpük ajan türüyse karbon dioksit veya azot gibi inert gazları içerir. Bu malzemeler, plastik eriyikte buhar olarak çözünür ve plastik eriyiği genişletmek için buhar olarak çözelti dışına çıkarlar. Kimyasal köpükler, ayrışma esnasında gaz üreten ayrışabilir bir malzemeden yararlanır. Bu durumda, kimyasal köpük ajanları ilk önce bozunur ardından üretilen gaz fiziksel bir köpük ajanı gibi davranır ancak kimyasal köpük ajan ayrışmasında kalıntı maddeler nedeniyle farklı etkiler oluşabilir [53-58].

3.1 Fiziksel Köpük Ajanlar

Polistiren termoplastik reçinesinin gelişimi, köpük polistirenin ortaya çıkmasıyla neredeyse termoplastik tarihinin ilk döneminde olmuştur. Polistiren köpük ilk olarak Munters ve Tandberg tarafından 3 Aralık 1935'te alınan patent ile ortaya çıkmıştır [59]. Polistiren köpük için uygulanan ilk proseslerde, polistiren reçinesi büyük bir kap içine alınır ve çözücü olarak metilen klorür veya bütlen gibi düşük

kaynama noktalı sıvılar kullanılırdı. Isıtılan ve basınçlandırılan polistiren/çözücü solüsyonu daha sonra atmosfer şartlarına bırakılır; çözücü uçucu hale gelir ve polistiren de genişlerdi. Bu işlemin ardından köpük ajanı önceden-emdirilen polistiren, ekstrüzyon işlemine transfer edilerek gıda-koruyucu ambalaj ve flotasyon için kullanılan köpük ürünleri üretilirdi [60]. Daha sonra, köpük ajanın direkt olarak ekstrüzyona verilerek, termoplastik eriyik içerisinde doğrudan çözünerek gaz oluşturduğu köpük işlemler geliştirildi [61,62]. Köpük yapıcı ajan eriyik içerisinde çözülür ve ardından ekstrüde edilen ürün atmosfer şartlarında köpüğün genişlemesiyle oluşturulurdu. Uzun tek-vidalı ekstrüzyon makinaları, tandem ekstrüzyon makineleri, iki-vidalı ekstrüzyon makineleri ve birkaç özel sistem dahil olmak üzere ekstrüderlerin çeşitli farklı türleri bu proses için geliştirildi. Tüm ekstrüzyon sistemleri, polimer ve katkı maddelerini eritip karıştırabilecek, fiziksel köpük ajanını çözüp-dağıtabilecek, köpük ajanı içeren eriyiği soğutabilecek ve kalıptan ekstrüzyona kadar yeterli basıncı sağlayabilecek özellikte olmalıdır. Bunlar, direkt gaz verme prosesini kullanarak düşük yoğunluklu köpüklerin başarılı bir şekilde üretilmesi için gerekli adımlardır. Bu metotlar, LDPE (düşük yoğunluklu polietilen), PP (polipropilen), PET (polietilen tereftalat) gibi pek çok termoplastik polimer türünden çok çeşitli köpük ürünleri üretmek için kullanılmıştır [53].

Termoplastik köpük üretiminde yıllardır birçok fiziksel köpük ajanı kullanılmaktadır. Teknolojinin ilk yıllarında, pentan gibi hidrokarbonlar ve metil klorür ve kloroflorokarbonlar (CFC) gibi klorlu hidrokarbonlar en çok göze çarpıyordu. CFC'ler yanıcı olmadıklarından ve işlem sırasında iyi performans gösterdikleri için tercih edildi. CFC'ler, hidrokarbonlardan daha pahalı olma gibi bir dezavantaja sahiplerdi ve daha sonra 1970'lerde ve 1980'lerde ozon tabakasına zararlı oldukları belirlendi [53]. Önemli fiziksel köpük ajan özellikleri kabaca aşağıda listelenmiştir. James Burt tarafından önerilen bu listede, önemli özellikler aşağıdaki gibi sıralanmaktadır [63].

- Kaynama noktası: (-50)- (+150) °F
- İnertlik
- Güvenlik

- Eriyik reçinenin içinde yeterli çözünürlük
- Reçine boyunca düşük geçirgenlik
- Katı reçinede düşük çözünürlük
- Ekonomiklik

Kaynama noktası aralığı uygun işlem sıcaklıklarıyla tanımlanır. Daha yüksek bir kaynama noktasına sahip olan bir fiziksel köpük ajan seçilirse, buharlaşması çok zordur. Aslında kaynama noktası için uygun olabilecek üst sınır yaklaşık 100 °F (37.8 °C) olabilir. Kaynama noktası 100 °F (37,8 °C) olan fiziksel köpük ajan adayları bile, oda sıcaklığında köpük yapıyı korumak amacıyla hücre içinde yeterli basıncı sağlamakta yeterli buhar basıncına sahip değildirler. Polistiren köpük ekstrüzyonda yaygın olarak kullanılan bir fiziksel köpükleştirici ajan olan n-pentan buna örnek olarak verilebilir. Köpük oda sıcaklığına kadar soğuyunca, buhar basıncı düşer, böylece köpük hücrelerinde düşük basınç oluşur. n-pentan ile üretilen polistiren köpük, polistirenin hücresel yapıyı destekleyecek kadar sert olması nedeniyle, çökmez. Bununla birlikte, iç basınç düşürüldüğünde LDPE hücresel yapıyı destekleyecek kadar katı olmadığından, sıcaklık oda sıcaklığına yaklaştığında n-pentan ile ekstrüde edilen LDPE köpük yapı çöker. Bu çökme olayını etkileyen bazı diğer faktörler de mevcuttur. Malzemenin kaynama noktası düştükçe, uçuculuğu artar. Daha yüksek uçuculuk ya da buhar basıncı, malzemenin polimer eriyiğinde sıvı fazda tutulması için daha fazla basınç gerektirir. Dolayısıyla, propan kullanımı pentan kullanımından daha fazla eriyik basıncı gerektirir [53].

İnertlik; köpük polimere karşı malzemenin reaktivitesi ve aşındırıcılığı ile herhangi bir katkı maddesi, makine işlemi ve çevre ortamıyla ilgilidir ve fiziksel köpük ajanın mümkün olduğunca inert olması istenir [53].

Doğal nedenlerden dolayı güvenlikte önemlidir. İdeal fiziksel köpük ajanlar tamamen güvenli olmalı, toksik yanıcı ve koroziv olmamalıdır. Bununla birlikte, alkan hidrokarbonlar gibi güvensiz sayılabilecek bir ajan kullanılacaksa uygun güvenlik tedbirleri alınarak uygulanmalıdır [53].

Polimer eriyikte iyi çözünürlük, fiziksel köpük ajan için önemlidir. Köpük yapıcı ajan eriyik içine ilave edildiğinde eriyiği plastikleştirerek viskoziteyi düşürecektir. Bu,

eriyik sıcaklığının düşürülmesine olanak sağlayacaktır. Bir ekstrüderde köpük ajanın eriyik içindeki çözünürlüğü arttıkça, köpük ajanın çözelti içerisinde tutulması ve muhafaza edilmesi için gereken "minimum" eriyik basıncı düşer. Köpük ajanın zayıf çözünürlüğü varsa, köpük ajanı çözeltiye nüfuz ettirmek için yüksek miktarda enerji kullanılmalıdır. Bu, genellikle ekipmanın çalıştırılarak eriyiğin daha yüksek eriyik basıncında tutulmasıyla başılır ve böylece köpük ajanın eriyik içinde çözülmesi kolaylaşır. Yüksek basınç, polimer eriyiğinin daha fazla kayma ısısına maruz kalmasına neden olur ve dolayısıyla polimerin optimum köpük sıcaklığına soğutulması daha zordur. Sonuç olarak, çözünürlüğü az olan köpük ajanla ulaşılabilen en düşük yoğunluğun, çözünürlüğü yüksek olan köpük ajanla üretilen köpüğün yoğunluğundan daha yüksektir [53].

Köpük bir kere oluştuktan sonra, hücrelerin çökmesini önlemek için hücrelere yeterli miktarda köpük ajan buharı kalmalıdır. Açıkçası bu, PS gibi daha sert köpüklere kıyasla, LDPE gibi esnek köpükler için daha kritiktir. Köpük ajan hücrelere yayılma oranından çok daha yüksek bir oranda buhar esnek köpükten kaçarsa, hücre içindeki toplam basıncın düşük olmasına bağlı olarak köpük çökebilir. Geçmişte LDPE için tercih edilen köpükleştirici ajan dikloro-tetrafloro-etan'dı (CFC 114). LDPE boyunca çok yavaş bir nüfuz etme oranına sahip olan bu ajan çökmeyen köpüklerin üretilmesine olanak sağlardı. CFC 114'ün çevre üzerindeki olumsuz etkisi nedeniyle, şimdilerde LDPE için en yaygın kullanılan fiziksel köpük ajanları propan ve bütan gibi alkanlardır. Bunların LDPE içinde yüksek geçirgenlik oranları vardır ve bunlarla üretilen köpükler çöker. Ancak, köpük ajanın köpükten geçişini yavaşlatmak için gliserol monostearat gibi geçiş düzenleyiciler kullanılır [53].

Fiziksel köpük ajanın katı reçinedeki düşük çözünürlüğü, polimerin çözücü etkisi ile fiziksel özelliklerin zayıflamasını önlemek açısından önemlidir. Hücre duvarlarındaki çözeltide çok fazla köpük ajan kalırsa, köpük yapısı zayıflayacak, sürünme ve zayıf fiziksel özellikler oluşacaktır [53].

Fiziksel köpürme maddesinin ekonomik olması gerektiği açıktır. Bununla birlikte, dikkate alınması gereken bazı faktörler vardır. Dikloro-difloro-metan (CFC 12) veya CFC 114 gibi CFC'ler bütan ya da pentan gibi alkanların yaklaşık iki- beş katına mal

olmasına rağmen oldukça popülerdiler. Bunun temel nedeni CFC'lerin yanıcı olmaması ve bu nedenle kullanımı ve işleminin kolay olmasıdır. Alkanların kullanımında, emniyet sağlamak için birkaç adım atılmalıdır ve bu da oldukça pahalıya mal olabilir [64-66].

Tablo 3.1 Fiziksel köpük ajanların özellikleri [53]

İsim	Formül	Molekül ağırlığı (g/mol)	Kaynama noktası (°C)	Buhar basıncı (psi)
Propan	C ₃ H ₈	44,1	-42,1	137,89
n-Bütan	C ₄ H ₁₀	58,1	-0,5	35,26
i-Bütan	CH ₃ (CH ₃)C ₂ H ₄	58,1	-11,7	50,53
n-Pentan	C ₅ H ₁₂	72,2	36,1	9,90
i-Pentan	CH ₃ (CH ₃)C ₃ H ₆	72,2	27,0	14,23
HCFC-22	CHF ₂ Cl	86,5	-40,8	151,4
HFC-152a	CHF ₂ CH ₃	66,0	-24,7	86,81
CFC-12	CF ₂ Cl ₂	120,9	-29,8	94,51
CFC-114	CF ₂ ClCF ₂ Cl	170,9	3,6	30,96
MeCl	CH ₃ Cl	50,5	-24,2	82,16
MeCl ₂	CH ₂ Cl ₂	84,9	40,1	8,22
	CO ₂	44,0	-78,5	-
	N ₂	28,0	-195,8	-
	O ₂	32,0	-183,0	-

Termoplastik köpük ekstrüzyon için yaygın olarak kullanılan fiziksel köpükleştirici ajanların özelliklerini ve benzer ancak çeşitli nedenlerle kullanılmayan bazı

malzemelerin listesi Tablo 3.1’de verilmiştir. Buharın molekül ağırlığı, kaynama noktası, buhar basıncı, sıvı yoğunluğu ve termal iletkenliği gibi özelliklerin tümü prosesteki fiziksel köpük ajanın fonksiyonunu etkiler. Bu malzemeler tam olarak ideal gazlar gibi davranmamakla birlikte, davranışları genelde ideal gaz davranışına benzetilebilir. Bu nedenle, bir mol propan buharı, klorodiflorometanın (HCFC 22) bir molüyle aynı hacmi kaplar ve buhar basınçlarının yaklaşık olarak aynı olduğu varsayılır. Tablo 3.1’e bakıldığında, propanın 44,1 gramı, HCFC’nin 86,5 gramıyla aynı hacmi kaplamalıdır. Bu, aynı genleşme için gereken ağırlık temelinde, propanın HCFC 22’den yaklaşık iki kat daha verimli olduğu anlamına gelecektir. Tabii ki, diğer faktörler (polimer eriyikteki çözünürlük ve genleşme sıcaklığındaki buhar basıncı gibi) verimliliği etkiler, ancak fiziksel köpük ajanın molekül ağırlığı, diğer benzer malzemelerle karşılaştırıldığında, görece verimlilik tahmini sağlayabilir [53].

Fiziksel köpük ajanın kaynama noktası birkaç açıdan önemlidir. Her şeyden önce, polimerin genişlemesi için, köpük ajanın kaynama noktası (atmosferik basınçta) işleme sıcaklığının altında olması gerekir. Genellikle, kaynama noktası yükseldikçe köpürtücü ajanın buhar basıncı düşer. Buhar basıncının etkileri daha sonra tartışılacaktır. Daha önceden de tartışıldığı gibi, köpük oluşturulduktan ve oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, köpük yapının çökmemesi için köpük hücrelerinde yeterli basınç korunmalı yani köpük ajanı yeterince yüksek bir kaynama noktasına sahip olmalıdır. Bu, LDPE gibi esnek köpükler için çok önemlidir ancak PS gibi daha sert köpükler için o kadar da önemli değildir [53].

Daha önce belirtildiği gibi, fiziksel köpük ajanın buhar basıncı kaynama noktasıyla ters orantılıdır ve köpüğün çökmemesi için oda sıcaklığında yeterli miktarda buhar basıncı olmalıdır. Buhar basıncı, köpüğün genleşme sıcaklığı veya ergime sıcaklığı içinde önemlidir. Genleşme sıcaklığında buhar basıncı ne kadar yüksek olursa, eriyik üzerindeki basınç o kadar yüksek olur ve ekstrüzyon ekipmanı veya kalıpta köpüğün genleşmesi yani ön köpürme önlenmiş olur. Tabii ki, fiziksel köpük ajanın çözeltide tutulması için gereken basınç miktarı aynı zamanda köpük ajanın eriyikteki çözünürlüğüyle de ilişkilidir. Örneğin, propan veya izobütan kullanılan LDPE köpük üretiminde (LDPE’de benzer çözünürlükteki köpük ajanlar), ön köpürmeyi engellemek için propan ve bütana göre daha yüksek bir kalıp basıncı gerekir [53].

Daha önce belirtildiği gibi, fiziksel köpük ajanın buhar basıncı kaynama noktasıyla ters orantılıdır ve köpüğün çökmemesi için oda sıcaklığında yeterli miktarda buhar basıncı olmalıdır. Buhar basıncı, köpüğün genleşme sıcaklığı veya ergime sıcaklığı içinde önemlidir. Genleşme sıcaklığında buhar basıncı ne kadar yüksek olursa, eriyik üzerindeki basınç o kadar yüksek olur ve ekstrüzyon ekipmanı veya kalıpta köpüğün genleşmesi önlenmiş olur, bu da ön köpürme denilen bir davranıştır. Tabii ki, fiziksel köpük ajanın çözelti içinde tutulması için gereken basınç miktarı aynı zamanda köpük ajanın eriyikteki çözünürlüğüyle de ilişkilidir ancak burada buhar basıncı da etkilidir. Örneğin, propan veya izobütan kullanılan LDPE köpük üretiminde (LDPE’de benzer çözünürlükteki köpük ajanlar), ön köpürmeyi engellemek için propan ve bütana göre daha yüksek bir kalıp basıncı gerekir [53].

Fiziksel köpük ajanın sıvı yoğunluğu, depolama koşulları ve hacimsel akış ölçüm cihazı kullanıldığında önemlidir. Köpük ajan buharının (K-buharı) ısı iletkenliği, ısı yalıtımı uygulamaları için önemlidir. Geçmişte polistiren köpük levhalar CFC 12 ve metilen klorür kullanılarak üretilmiştir. Köpük hücreleri içinde bulunan buhar fazdaki bu malzemeler, hava içeren hücresel köpükten daha iyi ısı yalıtımı olan bir yapı sağlarlar [67]. Köpük ajanı buharları bir zaman sonra yapı içinden ayrılacak olsa da PS yalıtım levhasının baştaki düşük ısı iletkenliği, bir satış mantığı olarak kullanılmaktadır. Elbette birkaç yıl sonra köpük ajanı buharının yerini alacak olan hava, kısmen ısı yalıtım performansını biraz düşürecektir. Günümüzdeki çoğu ısı yalıtımı uygulamasında, halojene edilmiş hidrokarbonlar üzerindeki UN Montreal protokolünden muaf olan kloro-difloro-etan (HCFC 142b) kullanılmaktadır. HCFC 142b, ısı yalıtımı performansı açısından CO₂ ve alkan hidrokarbonları gibi diğer malzemelere kıyasla bir miktar avantajlıdır, ancak bu malzeme aşamalı olarak kaldırılacak ve bu nedenle proses mühendislerinin uygun alternatifleri bulmaları gerekecektir [68].

1970’lerde bilim dünyası, CFC’lerin dünya atmosferini yüksek oranda bozduğunu ve ozon tabakasının tükenmesine sebep olduğunu belirledi. Bu etkinin temelde molekül içindeki klor atomlarından kaynaklandığı tespit edildi. Sonrasında, 1980’lerde, klor atomları içeren halojenli alkanları aşamalı programlar uygulayarak kaldırdı [53].

Fiziksel köpük ajanın kimyasal yapısını onun performansı üzerinde etkilidir. Örneğin, izobütan polimer eriyiklerinde biraz daha az çözünür ve moleküler yapısındaki farklılıklar nedeniyle polimerde n-bütandan daha az geçirgenlik gösterir. Dahası, hidrojen yerine geçen halojenlerin varlığı, çözünürlük ve geçirgenliği azaltan benzer bir etkiye sahiptir [53].

3.2 Kimyasal Köpük Ajanları

Kimyasal köpük ajanların (CFA'lar) geçmişi patlayıcı ve fırıncılık ürünlerine dayanmaktadır. Endotermik CFA'lar başlangıçta doğrudan gaz-halde, polistiren köpük üretiminde çekirdekleştirme ajanı olarak kullanılmıştır. Bir süre sonra CFA'ların verimli kullanımı keşfedildi. CFA'lar, belirli koşullar altında buhar üretmek için ayrışan katı ya da sıvı malzemelerdir. Sonrasında üretilen bu buhar malzeme plastik işlemede fiziksel köpükleştirici bir ajan gibi davranır. CFA'ların çoğu ince ince bölünmüş katı malzemeler olup, bunların çoğu belirli bir sıcaklık aralığında ayrışırlar. CFA'nın ayrışma sıcaklığı, proses edilen polimerin erime sıcaklığı ile aynı aralıkta olmalıdır. Bu, CFA'nın zamanından önce ayrışmamasını ve ayrışmanın eksiksiz olmasını sağlar [53].

CFA'nın ayrışması sonucunda ortaya çıkan gaz, proses ve ürün üzerinde çeşitli etkilere sahiptir. Karbondioksit, plastiklerde daha fazla çözünür olduğundan ve azottan daha düşük bir buhar basıncına sahip olduğundan, karbondioksitle çalışmak genellikle daha kolaydır. Azot üreten CFA'lara kıyasla karbondioksit üreten CFA'lar genellikle daha düşük yoğunlukta ve daha iyi yüzey görünümü olan daha iyi hücreler verir ve ayrıca daha kısa çevrim süreleri sunar. Bununla birlikte, yüksek eriyik viskozitesine sahip plastikler için veya dolumu zor olan enjeksiyon kalıp parçaları için azot üreten CFA'lar daha avantajlı olabilir. Bu durumda azot tarafından üretilen daha yüksek basınç, kalıbı daha etkin bir şekilde dolduran daha verimli ve eksiksiz bir genleşme sağlar [53].

CFA'nın belirli bir kütle tarafından üretilen gaz hacminin bir ölçüsü olan gaz verimi, diğer sınıflar veya türlerle karşılaştırıldığında görece verimliliği belirlemek açısından önemlidir. En sık kullanılan CFA'lar baskın olarak karbon dioksit veya baskın olarak azot üretir. Azot ve karbondioksitin detaylı özellikleri için Tablo 3.1'e bakınız. Plastik işlemede kullanılan sıcaklıklar her iki gazın kritik noktalarının

üstünde olduğundan, plastik köpüklerin genleşmesinde iki gazın davranışını karşılaştırmak için spesifik hacim kullanılabilir. Azot aynı malzeme kütlesi için daha fazla hacim kaplar ve bu durum azotun genişleyerek plastikleri köpükleştirme esnasında, daha patlayıcı ve kontrolünün daha zor olduğunu göstermektedir. Genleşmenin etkinliğini veya patlayıcılığını etkileyen bir diğer faktör, gazın polimer içindeki çözünürlüğüdür. Bir gazın eriyik polimer içindeki çözünürlüğü; $S = H \times P$ denklemiyle yönetilmektedir [69]. Burada, S = çözünürlük, H = Henry kanunu sabiti, P = gaz basıncıdır. Gazların Henry kanunu sabiti, farklı tür polimerlerin her biri için farklıdır. Yaygın olarak kullanılan polimerlerdeki karbondioksit için Henry kanunu sabiti, azot için geçerli olan kanun sabitinin 1,5-4 katıdır. Polietilen için gaz sabiti, H (cc(STP)/gm.atm), azot=0,111 ve karbondioksit=0,275'dir. Dolayısıyla, polietilen içinde karbondioksit, azottan 2,5 kat daha fazla çözünür. Bu durum, karbondioksit içeren bir eriyiğe kıyasla azot içeren eriyikte gazı çözeltide tutmak için daha fazla basınç gerekli olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda, genleşme sırasında azotun çözeltiden çıkıp plastik eriyiğini daha hızlı genişlettiğini ve azot için daha büyük spesifik hacim ile birleştiğinde, azotun genişlemesi gaz kütlesi başına hacim bakımından daha verimli olacağını, ancak kontrolünün daha zor olacağını göstermektedir [53].

Kimyasal köpük ajan genelde iki kategoriye ayrılır: ekzotermik ve endotermik. Ekzotermik CFA'lar ayrışma sırasında termal enerji (ısı) üretirler, endotermik CFA'lar ise ayrışma sırasında termal enerji tüketirler. CFA ayrışma reaksiyonunda üretilen veya tüketilen ısı aslında polimer eriyiği veya ürün sıcaklığı üzerinde genellikle çok az bir etkiye sahiptir. Isı oluşumu veya emiliminin temel etkisi belli bir sıcaklık aralığında ayrışma hızında kendini gösterir. Genel olarak, ekzotermik bir CFA'yı ayrışmaya başladıktan sonra, tam ayrışmaya ulaşmadan durdurmak zordur. Bu ayrışma dar bir sıcaklık aralığında hızlı bir şekilde oluşur. Elbette, ekzotermik CFA polimerde düşük seviyelerde dağılmışsa (yaklaşık %5'in altında), reaksiyon hızlı soğutma veya işlem için yetersiz sıcaklık ile durabilir. Öte yandan, endotermik CFA'larda süren ayrışmayı desteklemek için ek ısıya ihtiyaç duyarlar. Bu, daha geniş bir ayrışma süresi ve daha geniş sıcaklık aralığı ile sonuçlanır [53].

CFA tarafından üretilen ana köpürtücü gaz, köpürme ve işleme davranışında büyük bir etkiye sahiptir. En sık kullanılan CFA'ları hesaba kattığımızda, endotermik CFA'larda ana köpükleme gazı olarak karbondioksit üretilir ve ekzotermik CFA'larda ise ana köpükleme gazı olarak azot üretilir. Çoğu CFA bazı diğer gazları da üretir, ancak bunların ana köpürtücü gaz olarak veya proses ve köpük davranışı üzerinde çok fazla etkisi yoktur. Aşağıda tipik özelliklerinin bazılarını içeren yaygın CFA'lardan birkaçı bulunmaktadır [53].

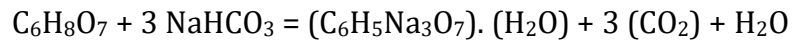
3.2.1 Azodikarbonamid

Azodikarbonamid, yaklaşık 205-215 °C'deki sıcaklık aralığında ayrışır. CFA'nın ayrışması için aktivatör olarak hareket eden ve ayrışma sıcaklık aralığını yaklaşık 40 °C'ye kadar düşüren birçok malzeme vardır. Yaygın aktivatörler arasında çinko oksit, çinko stearat, üre ve birçok kalay veya çinko içeren PVC stabilizatörü bulunur. Azodikarbonamidin reaksiyonu, kalıp ve kalıp takımları üzerinde, artık olarak belirtilen, kalıntı maddeleri bırakabilir. Katkıların uygun kullanımı bu sorunu en aza indirerek azaltabilir [70].

3.2.2 Asit/Karbonat Harmanı

Bu endotermik CFA'lar içinde en yaygın kullanılan formülasyon olan sitrik asit ve sodyum bikarbonatın bir harmanıdır. Bu malzemeler, ayrışma reaksiyonunu ve neme maruz kalmayı engelleyen bir malzeme içine kapsüllenir veya kaplanır. Malzemeler genellikle stokiometrik olarak uygun oranlarda harmanlanır. Harman bileşenlerinin oranı, CFA'nın ayrışma sıcaklığı aralığını değiştirmeyi sağlayacak şekilde değiştirilebilir. Ayrışma denklemi genel olarak aşağıdaki gibi yazılabilir:

Sitrik asit + Sodyum bikarbonat = Sodyum sitrat dihidrat + Karbondioksit + Su



Uygulamada, serbest su buharı her zaman oluşur ve sodyum sitratın hidrat formu muhtemelen pentahidrattır. Reaksiyonların biri yaklaşık 160 °C'de ve diğeri yaklaşık 210 °C'de olmak üzere iki sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Gaz verimi 120 cc / gm'dir ve FDA durumu için; her iki bileşenin gıdayla temas eden kullanımı için genellikle güvenli (GRAS) olarak tanımlanır [53].

Birçok CFA, aynı zamanda ana köpük gazından başka su gibi yan ürün gazları da üretmektedir. Eğer işlenen plastik hirolize yani suyla ayrılmaya karşı hassas ise ayrıştığında hiç su üretmeyen/çok az su üreten veya kimyasal olarak suyu etkin bir şekilde bağlayabilen bir CFA kullanmak önemlidir. Hidrolitik olarak dengesiz plastiklerin örnekleri arasında polikarbonat ve polyesterler bulunmaktadır [53].

Tablo 3.2 Ticari olarak kullanılan kimyasal köpük ajanlar [70, 71]

Yaygın ismi	Endotermik/ Ekzotermik	Ayrışma sıcaklığı, °C	Gaz yayını, cc/gm	Çıkan köpük gazı
Sitrik asit/Sodyum bikarbonat	Endotermik	160-210	120	CO ₂
ADCA	Ekzotermik	205-212	220	N ₂
OBSH	Ekzotermik	158-160	125	N ₂
TSH	Ekzotermik	110-120	115	N ₂
TSS	Ekzotermik	228-235	140	N ₂
DNPT	Ekzotermik	190	190	N ₂
5PT	Ekzotermik	240-250	220	N ₂
SBH	Endotermik	*	2000	H ₂

*SBH, suya maruz kaldığında kimyasal olarak aktif olmaktadır.

Tablo 3.2’de ticari olarak kullanılan CFA’lar listelenmiştir. Doğru CFA’nın seçimi yalnızca ana köpük gazına bağlı değil, aynı zamanda ayrışma sıcaklığına da bağlıdır. Temel olarak, işleme ekipmanında uygun performansın sağlanması için aynı aşamalar sıralanmalıdır. CFA ilk olarak, diğer katkı maddeleri veya renklendiriciler ile aynı şekilde prosese eklenir. CFA, ister toz veya peletlenmiş masterbatch olsun, huniye ilave edilmeden önce polimer reçinesi ile karıştırılabilir veya ekstrüder / enjeksiyon kalıbının besleme boğazında ölçeklendirilir. CFA katkısı polimer erimeye başladığında polimere dağılacaktır. Polimer eridikten ve CFA (ve diğer katkı

maddeleri) dağıtıldıktan sonra, CFA'nın ayrışması için yeterli eriyik sıcaklığına ulaşılmalıdır. Gaz oluştukça, eriyiğin üzerindeki basınç, gazın eriyik içerisinde çözünmesine olanak verecek ölçüde yeterli olmalıdır. Polimer eriyik hale getirildikten sonra gazın çözünmesi için; eriyik, gazı çözeltide tutmak için yeterli basınç altında tutulmalıdır. Gazı çözeltide tutmak için yeterli basınç, gazın polimer içindeki çözünürlüğü ve çözeltinin sıcaklığı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Genellikle ekstrüzyon kalıbı ya da enjeksiyon kalıbından çıkan eriyik genleşene kadar, gazın çözelti içinde tutulması istenir. Eğer eriyiğin bundan önce (ekstrüder kovanı veya enjeksiyon kalıplama makinasındaki kovan ya da nozüldeyken) genişlemesine izin verilirse, zayıf köpük oluşacaktır [53].

CFA kullanarak iyi köpük üretmek için işlemin çeşitli bölümlerinde sıcaklık kontrolü kritik öneme sahiptir. Prosesin besleme bölümündeki veya birinci ya da ikinci bölgedeki sıcaklığı çok yüksekse, polimer tamamen erimeden CFA ayrışabilir. Bu durumda, gelişen gaz, eriyik içinde çözünmeden besleme hunisinden dışarı kaçabilir. Prosesin ölçme/karıştırma bölümlerindeki sıcaklık, CFA'nın tamamen ayrışmasını sağlamak için yeterince yüksek olmalıdır. Eğer CFA'nın ayrışması çok erken gerçekleşmiş ya da tamamen gerçekleşmemişse, elde edilen köpük tutarsızca köpüklenecek ya da hiç köpüklenmeyecektir. CFA tamamen ayrıştığında ve oluşan gaz, eriyik içinde tamamen çözündüğünde; gazı çözeltide tutmak için yeterli olan eriyik basıncını koruduğu sürece eriyik sıcaklığı işleme uygun olarak ayarlanabilir. Özellikle ekstrüzyon işleminde eriyik viskozitesini arttırmak için genellikle eriyik sıcaklığı azaltılır. Daha yüksek eriyik viskozitesi, genellikle eriyiğin eriyik mukavemetini de artırır; dolayısıyla yoğunluk düşer ve köpük kalitesi gelişir [53].

Yukarıda tarif edilen sıcaklık hususlarından dolayı, belirli bir polimer reçinesi için seçilen CFA'nın ayrışma sıcaklığı açısından reçineyle eşleşmesi gereklidir. Belirli bir reçinenin erime noktası ve proses sıcaklığı, CFA'da ön-ayrışma veya yetersiz-ayrışma gibi olumsuzlukların olmaması için CFA'yı seçerken hesaba katılmalıdır. Örneğin; genellikle 150-180 °C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşen LDPE işlemi için, CFA'da bu aralıkta bir ayrışma sıcaklığına sahip olmalıdır. 5PT gibi daha yüksek bir sıcaklıkta ayrışan CFA kullanılırsa, CFA ayrışması gerçekleşmez [53].

CFA'lar ayrıca direkt-gazlı köpük ekstrüzyonu için yüksek performanslı çekirdekendirme maddeleri olarakta kullanılır. Çekirdeklenme için endotermik CFA'ların performansı, talk gibi inaktif çekirdekleştiricilerden daha iyidir. Genel olarak, endotermik CFA'lar, direkt-gazlı köpüklerin çekirdeklenmesinde talktan üç-beş kat daha etkilidir, ancak sekiz kata kadar daha etkili de olabilir [72]. Endotermik CFA'lar (sodyum bikarbonat ve sitrik asit) çekirdeklenme için en yaygın kullanılan tiplerdir ve daha ince hücreli köpük ürünleri gerektiğinde, talk gibi daha ucuz çekirdekleştiricilerin üzerine kullanılırlar. Ekzotermik CFA'lar (esas olarak azodikarbonamid), direkt-gazlaştırılmış tel ve kablo yalıtımındaki çekirdeklenme için kullanılırlar, çünkü tüm mevcut çekirdekleştiriciler göz önüne alındığında, bu ayrışmadan kalan maddeler yalıtım malzemesinin elektriksel özellikleri üzerinde en az etkiye sahiptirler. CFA'ların çekirdeklenmedeki etki mekanizması tam anlamıyla anlaşılmamış olsada, artık malzeme ve ayrışmada üretilen gazın bileşik bir etkisi olmalıdır [73]. Köpük ajanlar için gelecek oldukça heyecan vericidir. Çevre dostu fiziksel köpük ajanların kullanımı için araştırmalar sürekli olarak devam etmektedir. Bu çaba, yeni ve benzersiz fiziksel köpük ajanı malzemeleri/harmanlarının yanında, proses ekipmanları ve polimer morfolojisi/formülasyonu konusunda iyileştirmeler getirecektir. Karbondioksit veya azot gibi inert gazların, izobütan veya CFC'ler gibi geleneksel olan fiziksel köpük ajanları üzerinde kullanılmasının zorluğu, bu bölümün metninden de açıkça anlaşılmaktadır [53].

Polistiren ve düşük-yoğunluklu polietilen dışındaki polipropilen, polietilen teraftalat ve termoplastik elastomerler gibi köpük polimerlere olan talep neticesinde köpük ajanlara yeni alternatifler bulma mücadelesi sürmektedir. Kimyasal köpük ajanları sürekli olarak tekrar-formüle etme veya harmanlama ile sık sık değiştirilir. Bir polimer üreticisi için peletlenmiş masterbatch formundaki CFA'ların kullanımı, onları daha popüler hale gelmektedir. Masterbatch kullanımı, katkı maddesinin prosese daha doğru dozajlanmasını sağlar ve aynı zamanda temizlik açısından da kullanımı büyük ölçüde geliştirir [53].

Köpük ajanlar, plastik köpüklerin üretiminde hayati bir bileşendir. Köpük ajan ile prosesin geri kalanı arasındaki etkileşim oldukça kompleks olabilir, ancak uygun

köpük ajan seçimi, doğru polimer, ekipman ve proses parametreleriyle birleştirildiğinde, benzersiz ve ilginç ürünler üretilebilir [53].

4.1 Malzemeler

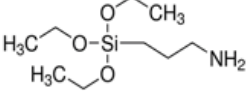
Deneysel çalışmada, polimer matris olarak polipropilen tercih edilmiştir. Bunun temel sebebi, polipropilenin apolar bir yapıda olmasıdır. Bu şekilde inorganik nanopartikülün matris içinde dağıtılması daha zor olacak, ancak nanopartikülün dağıtılmasına yönelik yardımcı dispersant özellikte kullanılan kimyasal köpük ajanın etkisi daha iyi gözlemlenebilecektir. Deneysel çalışmada kullanılan polipropilenin özellikleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1 Kullanılan polipropilenin fiziksel özellikleri

Polipropilenin Özellikleri	Değer
Yoğunluk, d (g/cm ³)	0,90-0,91
Çekme dayanımı, σ_c (MPa)	30-32
Elastik modül, E (GPa)	1-2
Erime sıcaklığı (°C)	162-165
Kristalizasyon sıcaklığı (°C)	114-118
% kristallik	35-45

Katkı olarak kullanılan nanopartikül tabakalı bir silikat olan montmorillonittir. Kullanılan montmorillonite ortalama tane boyutu 20 mikrometreden daha düşük ve ağırlıkça %0,5-5 amino-propil-trietoksi-silan ve %15-35 oktadesilamin içeren organo-modifiye montmorillonit olarak Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. Malzemenin modifiye edicileri ile ilgili bilgiler aşağıda bulunan Tablo 4.2'de verilmektedir.

Tablo 4.2 Kullanılan MMT'deki modifikatörlerinin kimyasal karakteristiği, yapısı ve özellikleri [74]

Kimyasal İsim	Kısaltma	Yapısal Formül	M (g/mol)	Fonksiyonel Grup
Oktadesil-amin	ODA	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{NH}_2$	269,5	Amino
3-amino-propil-trietoksi-silan	APTES		221,4	Amino

Yapılan deneysel çalışmada kullanılan diğer bir malzeme ise Hydrocerol BIH ticari ismiyle Clariant'tan temin edilen ve bir dispersant görevini üstlenecek olan kimyasal köpük ajandır. Kullanılan kimyasal köpük ajanın önemli olan özellikleri Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3 Hydrocerol BIH kimyasal köpük ajanın özellikleri

Hydrocerol BIH için Özellikler	Değerler
Endotermik/Ekzotermik	Endotermik (ısı alarak ayrışır)
Bozunma başlangıç sıcaklığı (°C)	140 °C (Kütlece %30 bozunma)
İşlem sıcaklığı (°C)	170-200
Oluşan gaz ürün	CO ₂ (130-145 mL/g)

4.2 Köpük Ekstrüzyon Yöntemiyle Polipropilen/Montmorillonit Nanokompozitlerinin Hazırlanması

Yapılan çalışmada, nano-boyutlu montmorillonitin polimer matris içerisinde dağılımını iyileştirmek amacıyla farklı oranlarda Hydrocerol kullanılarak PP/MMT nanokompozitler, Tablo 4.4'te de verilen konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Karışımdaki MMT konsantrasyonları ağırlıkça %1, 3 ve 5 olarak seçilmiştir. Yine karışımda kullanılan kimyasal köpük ajanın konsantrasyonu da ağırlıkça %1 ve 2 olarak tercih edilmiştir. Köpük ekstrüzyon süreci Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

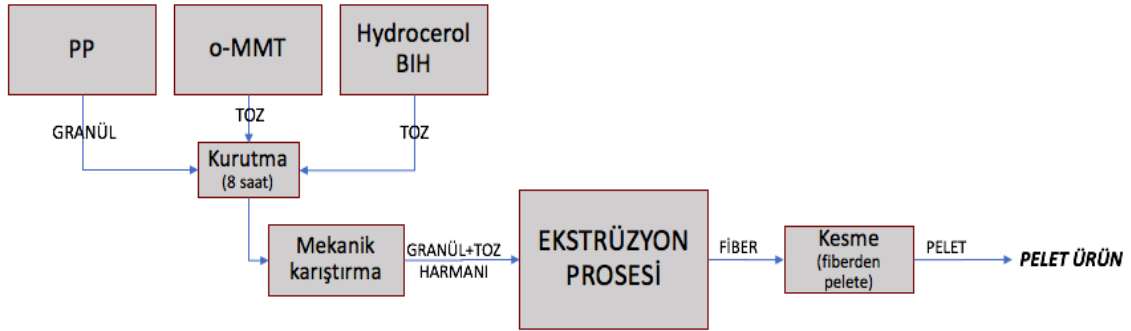
Köpük ekstrüzyon yöntemiyle gerçekleştirilen ergiyik karışım metodunda L/D oranı 10 olan laboratuvar tipi çift vidalı bir ekstrüder (Rondol, İngiltere) kullanılmıştır. Ekstrüder vida hızı 120 devir/dk. olup, kovandaki sıcaklık bölgelerinin değerleri 80-145-160-180-200 °C olarak set edilmiştir. Elde edilen ekstrüdat filamentler bir döner bıçağa beslenerek, plastik enjeksiyon makinesinde basılacak olan çekme numunesi ve DSC analizinde kullanılmak üzere pelet haline getirilmiştir. Tüm peletler termal bozunmanın önlenmesi amacıyla ekstrüzyondan önce yaklaşık 8 saat kurutularak nemi giderilmiştir. Burada polipropilenin hidrofob yapıda olmasından kaynaklı, nem tutmadığı bilinmesine karşın montmorillonitin nemi tutan yapıda olduğu vurgulanmalıdır. Bu nedenle, polipropilen ve montmorillonitin her ikisinde yaklaşık 65-70 °C sıcaklıkta kurutulmuştur.

Tablo 4.4 PP, MMT ve CFA'nın yüzde konsantrasyonları

Numune	PP	MMT	CFA	Numune	PP	MMT	CFA
Saf PP	100	0	0	PP-3MMT-1CFA	97	3	1
PP-1MMT	99	1	0	PP-3MMT-2CFA	97	3	2
PP-1MMT-1CFA	99	1	1	PP-5MMT	95	5	0
PP-1MMT-2CFA	99	1	2	PP-5MMT-1CFA	95	5	1
PP-3MMT	97	3	0				

4.3 Polipropilen/Montmorillonit Nanokompozitlerin Hazırlanması

Yapılan deneysel çalışmada nanokompozit hazırlanırken temel işlem ekstrüzyon prosesidir. Çekme numunelerinin hazırlanmasında ayrıca plastik enjeksiyon makinesi de kullanılmıştır. Bunların yanında yapılan kurutma işlemleri ve kesme gibi yardımcı işlemler ile birlikte, hammaddeden son ürüne kadar uygulanan prosesin şeması Şekil 4.1’de sunulmuştur.



Şekil 4.1 Deneysel çalışmayı özetleyen proses şeması

Köpük ekstrüzyon işlemiyle elde edilen peletler, 40 tonluk M40-595, Yelkenciler marka bir enjeksiyon kalıplama makinesinde kalıplanmış ve ISO 527 standartlarına göre çekme testi numuneleri elde edilmiştir. Kullanılan enjeksiyon makinesinin vida çapı 35 mm ve L/D oranı ise 18’dir. Enjeksiyondaki nozül sıcaklığı 220 °C, enjeksiyon basıncı 90 bar, tutma basıncı 60 bar ve kalıp sıcaklığı ise 20 °C olarak ayarlanmıştır.

4.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

Diferansiyel taramalı kalorimetre, ekzotermik ve endotermik prosesleri içeren fiziksel ve kimyasal değişimler hakkında kantitatif ve kalitatif bilgileri tespit etmek amacıyla kullanılan termal bir analiz yöntemidir [75]. Yapılan DSC analizinde belirlenen oranlarda hazırlanan numunelerin ekstrüzyonla birleşim oluşturulmasının ardından elde edilen peletlerden yapılmıştır. Yapılan analiz TA DSCQ-2000 marka bir makinede azot ortamında ve 40-200 °C aralığında 10 °C/dk’lık bir ısıtma ve soğutma hızında, çift çevrim olarak yapılmış olup, ısıtma-soğutma-ısıtma şeklinde yapılmıştır. İlk ısıtma-soğutma çevrimiyle, hazırlanan harman üzerindeki termal geçmiş silinmek istenmiştir. Yapılan analizler son ısıtma davranışı üzerinden elde edilen veriler yardımıyla yapılmıştır. DSC analizi

sonucunda, hazırlanan karışımların erime noktası, kristalleşme noktası ve % kristalleşme oranı hakkında yorumlanabilir veriler elde edilmiştir.

4.5 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskobu Analizi

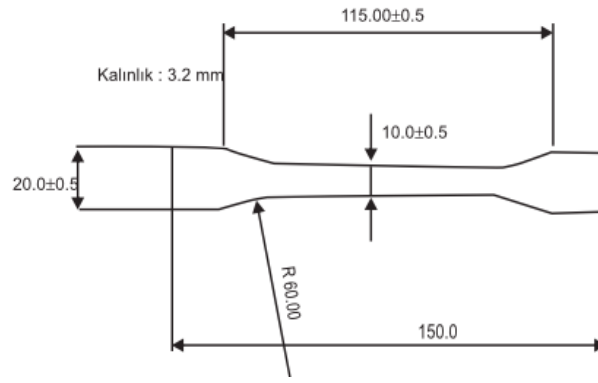
Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi analizi katı, sıvı ve çözelti haldeki organik bileşiklerin yapısında bulunan fonksiyonel grupları, yapının içerisindeki bağların durumu, yeri ve alifatik/aromatik olması durumunu inceleyen ve bunu fourier matematiksel dönüşümünü kullanarak veri haline dönüştüren hızlı ve kullanışlı bir analiz yöntemidir. Deneysel çalışmada kullanılan FTIR analizi Brucker Alpha marka bir cihazda 400-4000 cm^{-1} band aralığında gerçekleştirilmiştir.

4.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Deneysel çalışmada elde edilen PP/MMT kompozit numunelerinde, köpük ajanın dispersant olarak davranışını gözlemlemek amacıyla, numunelerin kırılma yüzeyleri Zeiss-Evo LS10 marka elektron mikroskobuyla incelenmiştir. Görüntüleme işleminden önce, numuneler altın-platin kaplanmıştır.

4.7 Mekanik Test

Deneysel çalışmada elde edilen PP/MMT nanokompozitlere, MMT ve Hydrocerol konsantrasyonlarına bağlı olarak mekanik özelliklerdeki değişimin incelenmesi amacıyla çekme testi uygulanmıştır. Bu amaçla, plastik enjeksiyon kalıplama ile elde edilen çekme numuneleri (Şekil 4.2), oda sıcaklığında ve 5 mm/dk. çekme hızında universal (Instron- 5982) çekme testi cihazında (Şekil 4.3) çekme testine tabi tutulmuştur. Mekanik testler, her set numuneden üçerli tekrarlar şeklinde gerçekleştirilmiş olup, elde edilen sonuçların ortalaması alınarak raporlandırılmıştır. Yapılan çekme testi sonucunda, farklı kompozisyonlardaki numunelerin maksimum çekme dayanımı, elastiklik modülü ve akma dayanımı hakkında veriler elde edilmiştir.



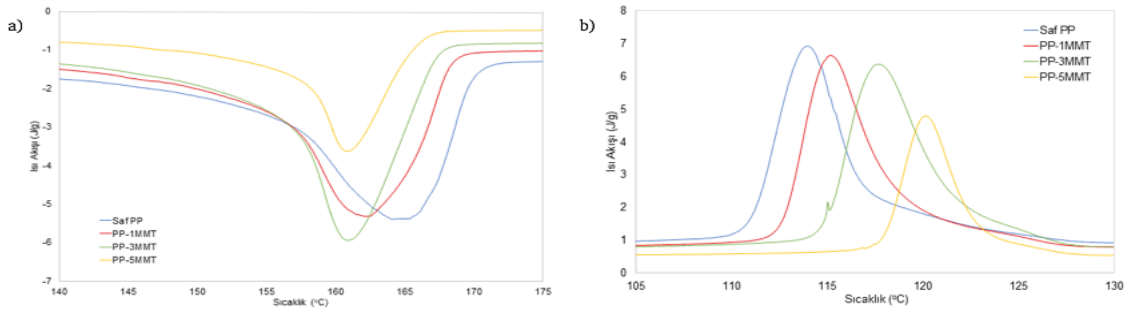
Şekil 4.2 Çekme çubuğunun teknik resmi



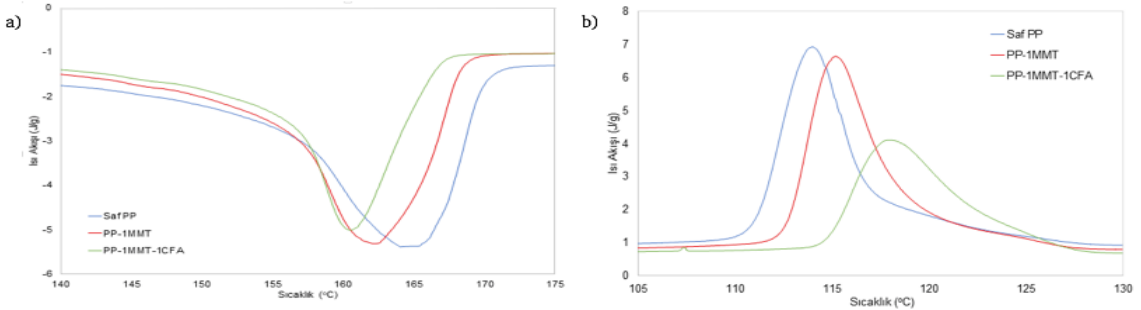
Şekil 4.3 Üniversal mekanik test cihazının görüntüsü

5.1 DSC Analizi Sonuçları

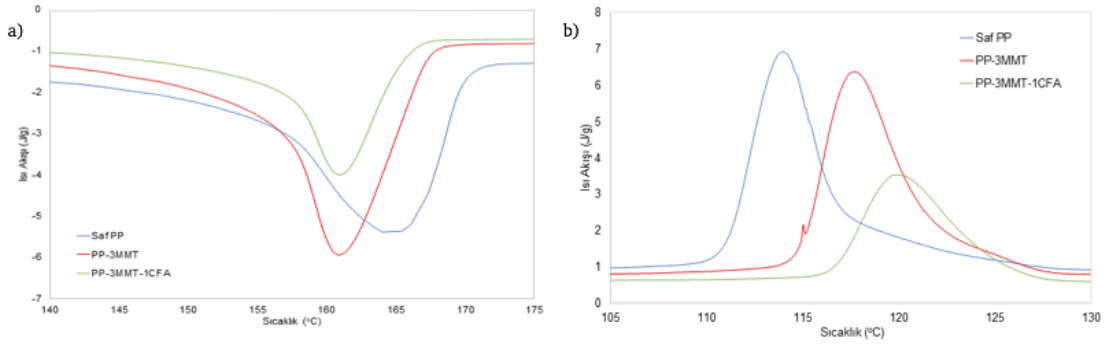
Deneyssel çalışmada geliştirilen malzemelere uygulanan diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizinden elde edilen eğriler Şekil 5.1-5.4'te verilmiş olup, elde edilen sonuçlar Tablo 5.1'de raporlandırılmıştır.



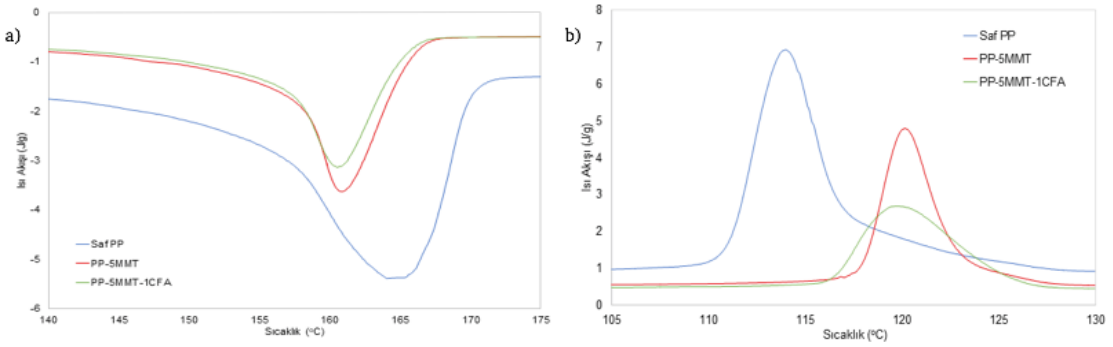
Şekil 5.1 Saf PP, PP-1MMT, PP-3MMT ve PP-5MMT'ye ait DSC eğrileri; (a) ısıtma (ergime) (b) soğutma (kristalleşme) eğrileri



Şekil 5.2 Saf PP, PP-1MMT ve PP-1MMT-1CFA'ya ait DSC eğrileri; (a) ısıtma (ergime), (b) soğutma (kristalleşme) eğrileri



Şekil 5.3 Saf PP, PP-3MMT ve PP-3MMT-1CFA'ya ait DSC eğrileri; (a) ısıtma (ergime), (b) soğutma (kristalleşme)eğrileri



Şekil 5.4 PP-5MMT ve PP-5MMT-1CFA'ya ait DSC eğrileri; (a) ısıtma (ergime), (b) soğutma (kristalleşme)eğrileri

DSC grafiklerinin erime pikinin en üst noktasına karşılık gelen sıcaklık değerleri için erime sıcaklığı ($T_{erg.}$), kristalleşme pikinin en üst noktasına karşılık gelen sıcaklık değerleri için kristalleşme sıcaklığı ($T_{krist.}$) verileri alınmıştır. Nanokompozitin kristalleşme oranını bulmak amacıyla kristalleşme pikinin altındaki alan hesaplanmıştır ve bu alan malzemenin kristalleşme entalpisini ($\Delta H_{krist.}$) vermektedir. Kristalleşme oranının belirlenmesinde $\%kristal\ oranı = \Delta H_{\%100kr.} / (1 - x)$. ΔH_{numune} formülü kullanılmıştır; burada $\Delta H_{\%100kr.} = 209\text{ J/g}$ olarak ve "x" ise kütlece % konsantrasyonu ifade etmektedir [76]. PP/MMT nanokompozitleri için bu sıralanan değerler Tablo 5.1'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, kristalleşme oranının en yüksek olduğu değer olarak saf PP görülmektedir ve ilave edilen MMT miktarının artması ile kristalleşme oranı düşmektedir. Bunun nedeni, aglomer MMT yapıların polimer zincirlerin moleküler hareketliliğini azaltarak kristalleşmeyi engellemesidir. Ancak köpük ajan ilavesiyle dispersiyon oranı artmış ve aynı katkı oranındaki MMT konsantrasyonlarını içeren kompozitlerdeki kristalleşme oranında

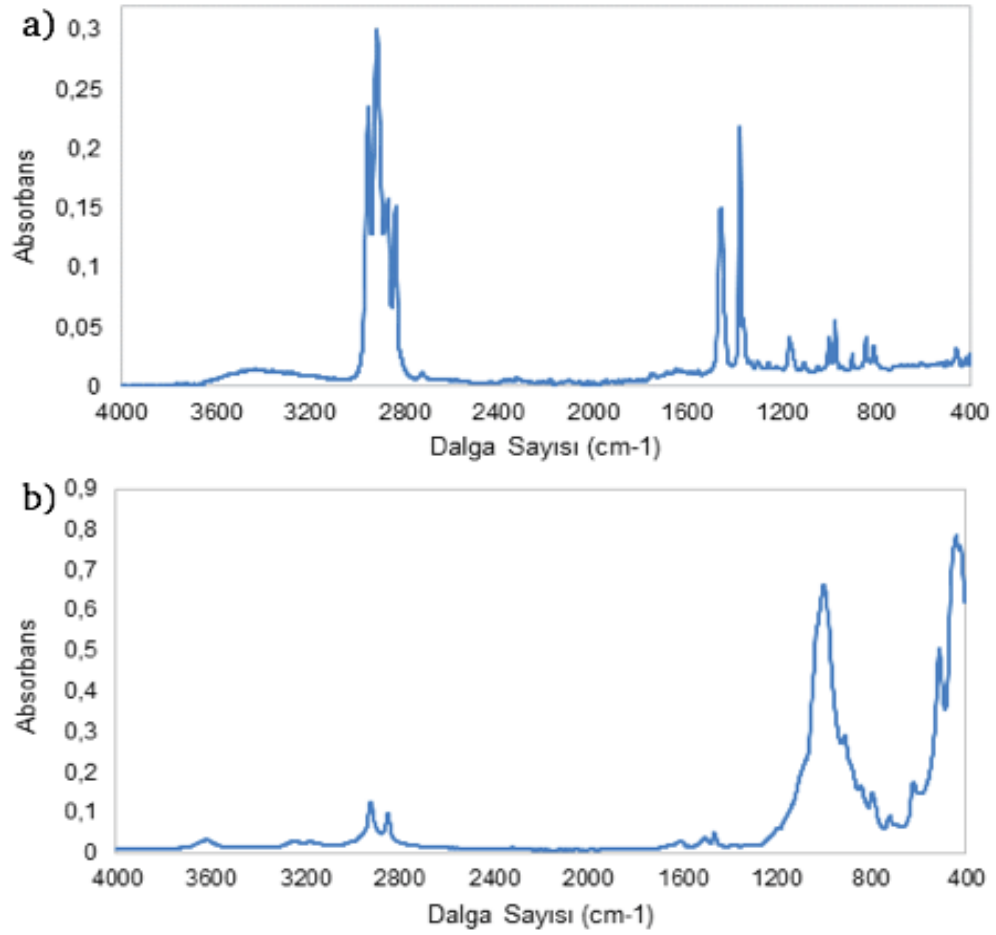
artışlar gözlemlenmiştir. Örneğin %5 MMT içeren kompozitlerde, köpük ajanı olduğuda elde edilen kiralleşme oranı %41,6 iken, köpük ajanı olmadığı durumda ise %36,7'dir. Polimer viskozitesini düşüren etkiye sahip olan köpük ajan matris içindeki partikül dipersiyonunu desteklemektedir.

Tablo 5.1 DSC numunelerinin $T_{krist.}$, $\Delta H_{krist.}$, % kristallik ve T_{m2} değerleri

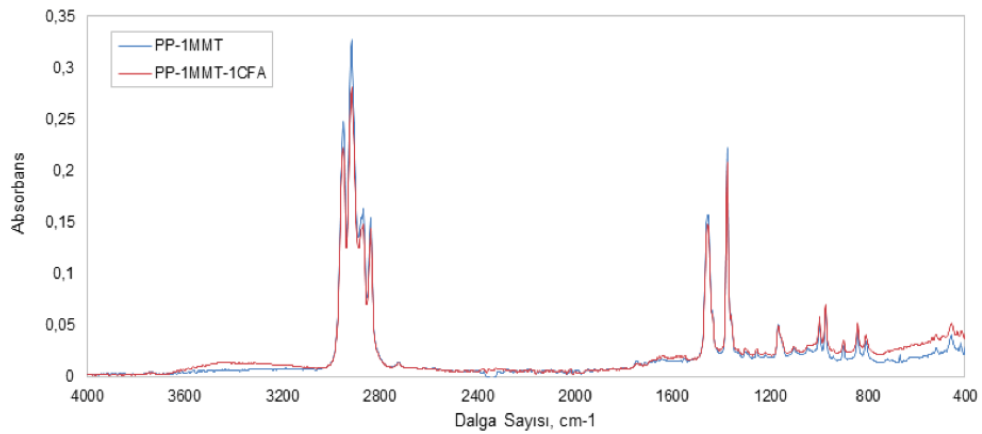
Numune	SOĞUTMA			ISITMA
	$T_{krist.} (^{\circ}C)$	$\Delta H_{krist.}$ (J/g)	Kristallik (%)	$T_{erime} (^{\circ}C)$
Saf PP	114.0	96.7	46,3	164.0
PP - 1 MMT	115.2	89.3	43,2	162.3
PP - 1 MMT – 1 CFA	118.1	93.6	45,7	160.6
PP - 3 MMT	117.6	82.0	40,4	160.9
PP - 3 MMT - 1 CFA	120.0	89.3	44,5	160.8
PP - 5 MMT	120.0	73.0	36,7	160.9
PP - 5 MMT – 1 CFA	120.1	81.8	41,6	160.5

5.2 FTIR Spektroskopisi Sonuçları

Deneyisel çalışmada, hazırlanan kompozitlerin hammaddesi olan polipropilen ve montmorillonitin (Şekil 5.5) analizinin yanı sıra aynı oranda MMT içeren PP-1MMT ve PP-1MMT-1CFA numunelerinin de (Şekil 5.6) FTIR analizleri yapılmıştır. Yapılan FTIR analizinde saf PP'ye ait olan pikler için; 2970 cm^{-1} 'de asimetrik $-\text{CH}_3$, 2910 cm^{-1} 'de simetrik $-\text{CH}_3$, 2870 cm^{-1} 'de asimetrik $-\text{CH}_2$, 2840 cm^{-1} 'de simetrik $-\text{CH}_2$, 1460 cm^{-1} 'de $-\text{CH}_2-$ ve 1370 cm^{-1} 'de $-\text{CH}_3$ 'e ait pikler tespit edilmiştir. Saf PP'nin gösterdiği pikler literatürde gösterilen ve tanımlanmış FTIR analizleri ile uyum göstermektedir [77].



Şekil 5.5 Hammadde FTIR sonuçları; a) saf PP ve b) saf o-MMT



Şekil 5.6 Hazırlanan PP-1MMT ve PP-1MMT-1CFA kompozit numunelerinin FTIR sonuçları

Organomodifiye (ODA ve APTES) MMT için yapılan FTIR analizinde görülen pikler; 1113 cm⁻¹'de Si-O (tabaka-dışı) ve 1000 cm⁻¹'de yine Si-O (tabakalar-arası), 1032 ve

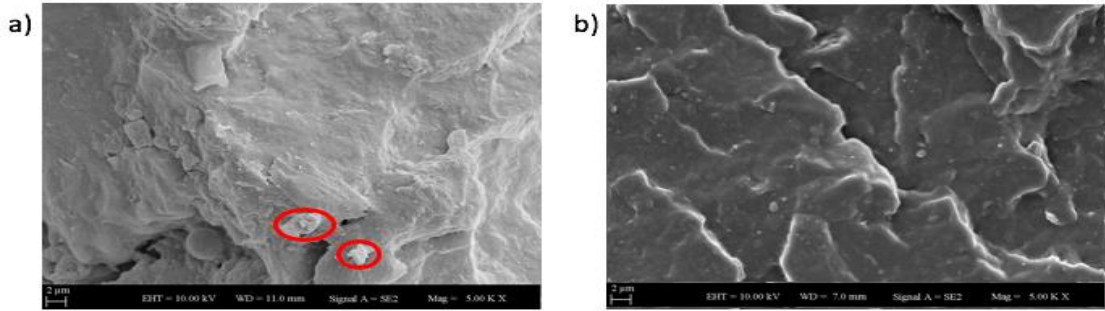
470 cm^{-1} 'de Si-O-Si pikleri klasik saf MMT (Na^+MMT) için literatürde bildirilen piklerdir. MMT'nin modifiye edilmiş olması dolayısıyla 2800-2900 cm^{-1} aralığında CH bağının pikleri de bulunmaktadır. Ayrıca modifikatörlere ait pik; 1556 cm^{-1} 'de - NH_2 bağına ait pik ile (amin içeren modifikatörler) kendini göstermektedir [78]. PP-1MMT ve PP-1MMT-1CFA numunelerinin FTIR sonuçlarının karşılaştırılması Şekil 5.6'da verilmiştir. Karşılaştırılan sonuçlara göre CFA ilavesi FTIR piklerinde farklılık göstermemiş olup, PP-1MMT ve PP-1MMT-1CFA numunelerinin piklerinin çakıştıkları gözlenmiştir.

5.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

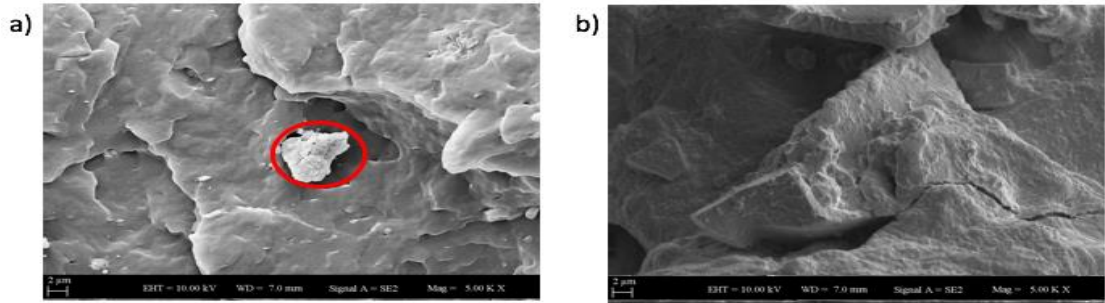
Morfoloji analizinin yapılması için SEM cihazından elde edilen veriler kullanılmıştır. Şekil 5.7'de %1 MMT içeren numunelerin kırılma yüzeyleri; Şekil 5.8'de %3 MMT içeren numunelerin kırılma yüzeyleri; Şekil 5.9'da ise %5 MMT içeren numunelerin kırılma yüzeyleri için x5000 büyütme SEM görüntüleri gösterilmektedir.

CFA içermeyen PP-1MMT ve %1 CFA içeren PP-1MMT-1CFA numunelerinin SEM görüntüleri kıyaslandığında, aynı büyütme oranlarında, PP-1MMT görüntüsünde kırmızı çemberler içinde işaretlenen aglomer MMT yapının PP-1MMT-1CFA görüntüsündekinden daha büyük olduğu tespit edilmiştir. PP-3MMT aglomere olan yapı açık olarak görülmüştür. %1 CFA ilavesi ile PP matris içerisindeki MMT aglomerasyonu azaltılarak, yapı içerisindeki MMT dispersiyonu artırılmış ve aynı büyütme oranında alınan SEM görüntülerinde aglomer parçalar PP-3MMT-1CFA numunelerinde çok küçük boyutlarda gözlemlenmiştir. PP-5MMT numunelerinin SEM ile yapılan morfolojik analizinde, aynı büyütme oranlarında en büyük aglomere MMT yapılarına sahip olduğu gözlemlenmiştir ve bu değer yaklaşık 7 mikrometredir. %1 CFA ilave edilen PP-5MMT-1CFA numunesinin aglomerlerin yine yapıda var olduğu ama daha düşük boyutlarda olduğu gözlemlenmiştir. SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara göre CFA ilavesi ile aglomer yapılar azaltılmıştır. Bu durum CFA'nın MMT dispersiyonuna katkı sağlayan bir dispersant olarak olumlu sonuç verdiğini göstermektedir. SEM görüntüsünden elde edilen bu veriler DSC analizindeki verileri desteklemektedir. Topaklanmanın arttığı kompozisyonlarda (PP-3MMT ve PP-5MMT), kristalleşme oranında ciddi miktarda azalma gözlemlenmişti. Topaklanan yapılar, ana faz içerisinde moleküler zincir

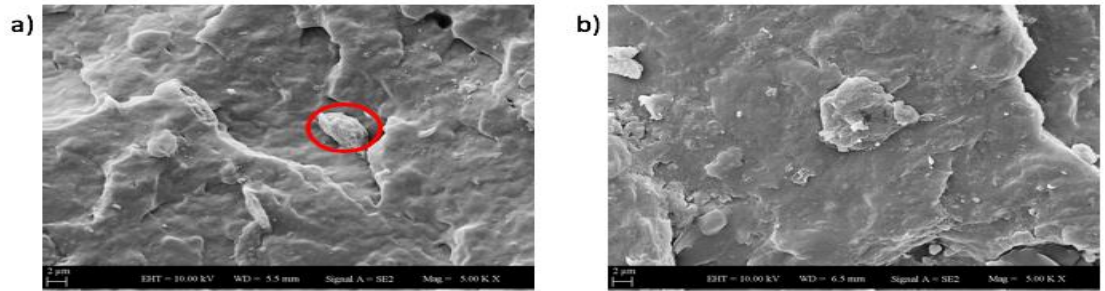
hareketliliğini engelleyerek polimer matrisin kristalinite oranını, saf PP'ye kıyasla yaklaşık %20 oranında azaltmış ancak ilave edilen CFA ile bu oran azalmıştır.



Şekil 5.7 %1 MMT içeren numuneler için kırılma yüzeylerinin x5000 büyütmedeki SEM görüntüleri; (a)PP-1MMT, (b)PP-1MMT-1CFA



Şekil 5.8 %3 MMT içeren numuneler için kırılma yüzeylerinin x5000 büyütmedeki SEM görüntüleri; (a)PP-3MMT, (b)PP-3MMT-1CFA

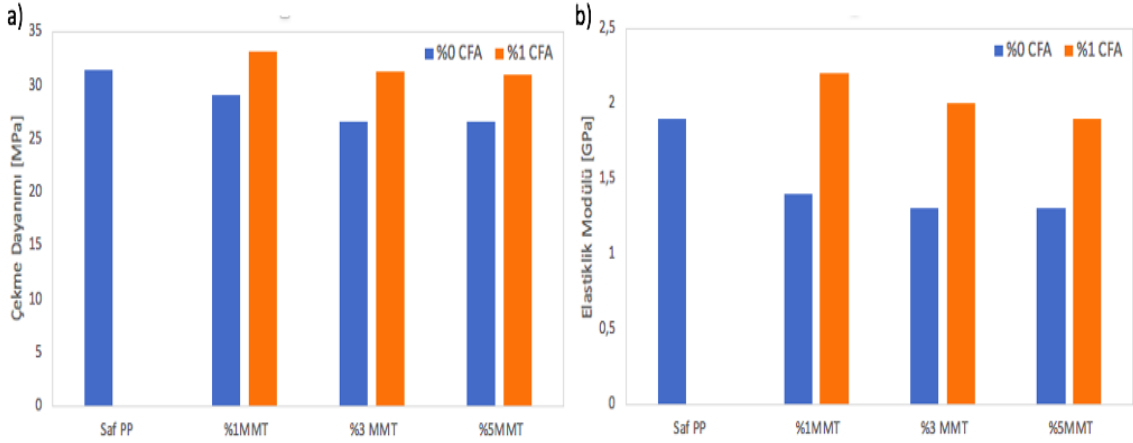


Şekil 5.9 %5 MMT içeren numuneler için kırılma yüzeylerinin x5000 büyütmedeki SEM görüntüleri; (a) PP-5MMT, (b) PP-5MMT-1CFA

5.4 Mekanik Test

Mekanik test değerlendirmesi çekme testi verileri, her bir set deney için test üç kez tekrarlanarak ve sonuçların ortalaması alınarak raporlandırılmıştır. Tüm numunelerin çekme testlerinden elde edilen çekme dayanımı ve elastiklik modülü

değerleri Tablo 5.2’de sayısal olarak verilmiştir. Ayrıca Şekil 5.10’da çekme dayanımı ve elastiklik modülü verileri sütun grafik olarak verilmiştir. Polimer kompozit malzeme yüksek uzama göstermiş ve kopma gerçekleşmeden yaklaşık olarak %80-100 uzamada test sonlandırılmıştır. Çekme dayanımına ilişkin olarak verilen gerilme-%uzama grafikleri Şekil 5.11’de verilmiştir.



Şekil 5.10 PP-MMT-CFA konsantrasyonuna göre kompozitlerin a) çekme dayanımı ve b) elastiklik modülü için sütun grafikleri

Tablo 5.2 ve Şekil 5.10’da gösterilen çekme dayanımı ve elastiklik modül sonuçlarına göre, sırası ile ağırlıkça %1, %3 ve %5 MMT eklenmiş PP nanokompozitlerinin çekme dayanımları ve elastiklik modülleri saf PP ile kıyasla daha düşüktür. Polimer matrisi içerisindeki MMT konsantrasyonu arttıkça düşüş artmaktadır. Bu durum PP polimer matrisi içerisinde aglomer haldeki MMT partiküllerinin varlığı ile açıklanabilir. Disperse olmayıp, aglomare olan partiküller, MMT’nin arayüzey alanını azaltarak çekme dayanımı ve elastiklik modülünde gerçekleşebilecek potansiyel iyileşmeyi engellemektedir [79]. Bunun yanı sıra, PP/MMT nanokompozitleri hazırlanırken CFA’nın dispersant olarak kullanıldığı numunelerin çekme dayanımı ve elastiklik modülü değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. %1 MMT içeren PP nanokompozit numunesinin çekme dayanımı saf PP’ye göre %7, elastiklik modülü ise %26 daha düşüktür. MMT dispersiyonunu arttırmak amacı ile %1 CFA ilave edildikten sonra PP-1MMT-1CFA nanokompozitinin çekme dayanımı PP-1MMT ile kıyaslandığında %14, elastiklik modülü ise %57 iyileşmiştir. Bu iyileşme %1 MMT içeren PP nanokompozitlerinde %1 CFA ilavesinin MMT dispersiyonunu geliştirerek mekanik özelliklerde iyileşme sağladığı yönünde yorumlanabilir [79].

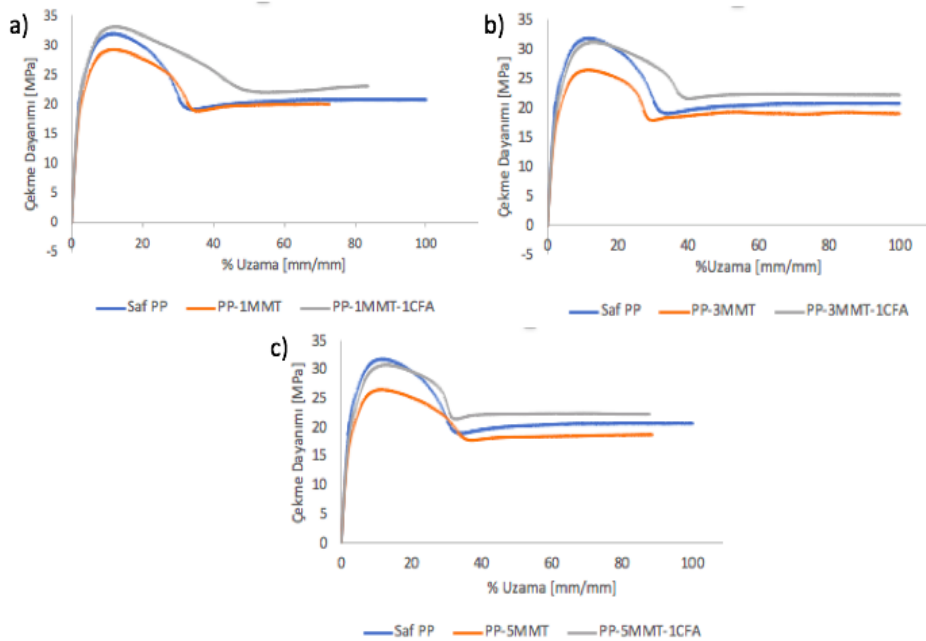
CFA ilavesi sonucu benzer iyileşmeler %3 MMT ve %5 MMT içeren nanokompozitlerde de gözlemlenmiştir. Çekme dayanımı saf PP'e göre %15, elastiklik modülü %32 daha düşük olan PP-3MMT numunesinin çekme dayanımı %1 CFA ilavesi ile %15, elastiklik modülü ise %35 iyileşmektedir.

Tablo 5.2 PP-MMT nanokompozit numunelerinin %1 CFA katkısındaki çekme dayanımı, akma dayanımı ve elastiklik modülü değerleri

Numune	Çekme Dayanımı (σ_c , MPa)	Akma Dayanımı (σ_A , MPa)	Elastiklik Modülü (E , GPa)
Saf PP	31,3	22,1	1,9
PP – 1MMT	29,1	18,3	1,4
PP – 1MMT – 1CFA	33,1	20,5	2,2
PP – 3MMT	26,5	16,3	1,3
PP – 3MMT – 1CFA	31,2	18,6	2,0
PP – 5MMT	26,5	16,3	1,3
PP – 5MMT – 1CFA	30,9	18,2	1,9

Tablo 5. 2 ve Şekil 5.10'da gösterilen çekme dayanımı ve elastiklik modül sonuçlarına göre, sırası ile ağırlıkça %1, %3 ve %5 MMT eklenmiş PP nanokompozitlerinin çekme dayanımları ve elastiklik modülleri saf PP ile kıyasla daha düşüktür. Polimer matris içerisindeki MMT konsantrasyonu arttıkça düşüş artmaktadır. Bu durum PP polimer matrisi içerisinde aglomer haldeki MMT partiküllerinin varlığı ile açıklanabilir. Disperse olmayıp, aglomare olan partiküller, MMT'nin arayüzey alanını azaltarak çekme dayanımı ve elastiklik modülünde gerçekleşebilecek potansiyel iyileşmeyi engellemektedir [79]. Bunun yanı sıra, PP/MMT nanokompozitleri hazırlanırken CFA'nın dispersant olarak kullanıldığı numunelerin çekme dayanımı ve elastiklik modülü değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. %1 MMT içeren PP nanokompozit numunesinin çekme dayanımı

saf PP'ye göre %7, elastiklik modülü ise %26 daha düşüktür. MMT dispersiyonunu arttırmak amacı ile %1 CFA ilave edildikten sonra PP-1MMT-1CFA nanokompozitinin çekme dayanımı PP-1MMT ile kıyaslandığında %14, elastiklik modülü ise %57 iyileşmiştir. Bu iyileşme %1 MMT içeren PP nanokompozitlerinde %1 CFA ilavesinin MMT dispersiyonunu geliştirerek mekanik özelliklerde iyileşme sağladığı yönünde yorumlanabilir [79]. CFA ilavesi sonucu benzer iyileşmeler %3 MMT ve %5 MMT içeren nanokompozitlerde de gözlemlenmiştir. Çekme dayanımı saf PP'e göre %15, elastiklik modülü %32 daha düşük olan PP-3MMT numunesinin çekme dayanımı %1 CFA ilavesi ile %15, elastiklik modülü ise %35 iyileşmektedir.



Şekil 5.11 PP-MMT-CFA içeren kompozitlerinin çekme dayanımı-% uzama eğrisi
a) %1 MMT için, b) %3 MMT için ve c) %5 MMT için.

Ergiyik ekstrüzyon esnasında, dispersiyon ajanı olarak kullanılan köpük ajanının ilave edilmediği durumlarda, MMT konsantrasyonunun artması daha düşük çekme dayanımı ve elastiklik modülü değerleri ile sonuçlanmıştır. Bu sonuçlar, işlem sırasında MMT partiküllerinin aglomere olarak daha yetersiz dispersiyon göstermesiyle açıklanabilir. Bunun yanında nispeten yüksek orandaki MMT, PP matrisinde daha fazla aglomerasyona neden olmakta ve değerlerde önemli düşüklere neden olmaktadır. Nanopartiküllerin aglomerasyonu, mekanik özelliklerin gelişimini engellemektedir, bu nedenle nanopartiküllerin disperse

edilerek arayüzey alanını arttırmak oldukça önemlidir. Öte yandan, ergiyik ekstrüzyon işleminde CFA'nın ilavesi, hazırlanan kompozitlerin çekme dayanımı ve elastiklik modülü değerlerini artırmaktadır. Bu sonuç, MMT partiküllerinin daha iyi dağıtılarak, ilgili değerlerin yükselmesiyle açıklanabilir. Ergiyik ekstrüzyonda ilave edilen CFA, artan sıcaklıkla birlikte ayrışır ve oluşan gazlar matris içerisinde gaz hücreler oluşturur, bu hücre duvarları çevresine çift-eksenli bir gerilme oluşturur. Polimer ve nanopartiküller arasındaki arayüz bağlanması ile hücre büyümesi esnasında oluşan çift-eksenli gerilme, polimer matrisinden nanopartiküllere aktarılır. Bu aktarılan gerilme ekstrüzyonun yarattığı kayma gerilmesine katkı sağlayarak, aglomere nanopartiküllerin dağıtılmasında daha etkin bir kuvvet oluşmasını sağlar. Bundan dolayı polimer matriste bulunan köpük ajan, nanopartiküllerinin dispersiyonu artırmaktadır [80, 81].

Elde edilen sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, çekme dayanımında maksimum %6,4 artış ve elastiklik modülünde maksimum ise %15,7 artış sağlanmıştır. Literatürde, bu tez çalışmasına benzer bir metodun uygulandığı bir adet çalışmaya rastlanmaktadır. Benzer olan bu çalışmada Ellingham ve ark., ergiyik ekstrüzyon yöntemini kullanarak PP matris içerisinde %0,5 grafen katkısını yine (fiziksel köpük ajan) köpük ajan kullanarak disperse etmeye çalışmışlardır. Rapor ettikleri sonuca göre, polipropilenin mekanik özelliklerinde herhangi kayda değer bir artış sağlayamamışlardır, ancak istatistiksel olarak bir gelişmenin olduğunu vurgulamışlardır, bu mekanik gelişmenin sınırlı olmasının sebebinin ise yüzdece düşük olan grafen içeriğinden kaynaklandığını belirtmişlerdir [33]. Ayrıca, PP/MMT çalışan ve bilinen uyumlaştırıcıların kullanıldığı çalışmalar ile bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlar kıyaslandığında; Yang ve ark.'ın yaptığı çalışmada farklı biçimde modifiye edilen üç tip o-MMT için, PP/o-MMT kompoziti ergiyik karıştırma yöntemiyle hazırlamışlardır ve çekme dayanımında maksimum gelişmeyi %15 oranında sağlamışlardır [82]. Yapılan bir başka çalışmada Selvakumar ve ark., PP/MMT nanokompozitlerini bir eşleme ajanı (maleik anhidrit graft-PP) kullanarak ergiyik karıştırma yöntemiyle yapmıştır ve bu çalışmada mekanik çekme dayanımı özelliklerinin %5'e kadar artarak sonrasında azaldığını bildirmiştir [83].

Tablo 5.3 PP-MMT nanokompozit numunelerinin %2 CFA katkısındaki çekme dayanımı, akma dayanımı ve elastiklik modülü değerleri

Numune	Çekme dayanımı (σ_c , MPa)	Akma Dayanımı (σ_A , MPa)	Elastiklik Modülü (E , GPa)
PP-1MMT-1CFA	33,1	20,5	2,2
PP-1MMT-2CFA	33,3	20,6	2,1
PP-3MMT-1CFA	31,2	18,6	2,0
PP-3MMT-2CFA	33,0	20,1	2,2

Yapılan deneysel çalışmada, köpük ajan oranının artırılmasıyla elde edilen PP/MMT kompozitlerin mekanik özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Bu amaçla, %1 ve %3 MMT nanopartikül içeren kompozitlere %2 oranında CFA kullanılarak, PP-1MMT-2CFA ve PP-3MMT-2CFA numuneleri elde edilmiştir ve sonuçlar Tablo 5.3'te karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara, CFA, %1' den %3'e arttırıldığında mekanik özelliklerde belirgin bir artış gözlemlenmemiştir. Ancak, gelecek çalışmalar için farklı kimyasal özelliklerdeki köpük ajanlar çeşitli oranlarda kullanılabilir.

6

Sonuçlar ve Öneriler

Tez kapsamında elde edilen sonuçlara göre, PP/MMT nanokompozitlerde dispersant ajan olarak kullanılan kimyasal köpük ajanın nanomalzeme dispersiyonunu mevcut dispersantlar kadar artırabildiği ve kompozit özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür. Dolayısıyla, köpük ajanı malzemesinin nanokompozit üretiminde dispersiyon ajanı olarak kullanılmasında gerek kullanım kolaylığı açısından gerekse polimerin viskozitesini düşürmesi açısından önemli bir materyal olduğu görülmüştür.

- Saf PP'ye ilave edilen %1, 3 ve 5 konsantrasyondaki MMT için (PP-1MMT, PP-3MMT, PP-5MMT) çekme verileri sırasıyla 29,1; 26,5 ve 26,4 MPa olarak ölçülmüştür. Saf PP'nin çekme dayanımının 31,3 MPa olduğu göz önüne alındığında, artan MMT oranıyla çekme dayanımının %15-16'lara kadar azaldığı görülmüştür. Bunun temel nedeni ise, MMT'nin nano-boyutlu dağıtılamaması yani aglomere olmasıdır ve bu MMT nanopartikülünü dağıtmak için uygulanan çift vidalı ekstrüderdeki egişik karışım metodu ve meydana gelen kayma gerilimi yalnız başına yeterli değildir. Ekstra kayma gerilmesi etkisi yaratmak ve fiziksel etkiyle bir dispersant gibi davranan kimyasal köpük ajanların kullanımı gerçekleştirilmiştir.
- DSC ile yapılan termal analiz sonuçlarına göre PP polimer matris içerisine %1, %3 ve %5 MMT ilavesiyle kristallenme oranının %20 dolaylarında azaldığı görülmüştür. Bunun sebebi, çift vidalı ekstrüzyon prosesinin yarattığı kayma gerilmesinin MMT dispersiyonu için yeterli olmamasından

dolayı, yapıda oluşan aglomere MMT partikülleri polimer zincir hareketlerini zorlaştırarak kristallenme oranını düşürmesidir.

- Ergiyik karıştırma sürecinde CFA ilavesi ile elde edilen kompozitlerin (PP-1MMT-1CFA, PP-3MMT-1CFA ve PP-5MMT-1CFA) aynı konsantrasyonda MMT içeren ancak köpük ajanı içermeyen kompozitlere (PP-1MMT, PP-3MMT ve PP-5MMT) göre kristallenme oranı %5-13 arasında artmıştır. Bu durum CFA'nın yarattığı ek kayma gerilmesi yardımı ile dispersiyonu ve yüzey alanı artan MMT'nin çekirdek ajanı etkisini gösterebilmesidir.
- SEM analizi ile yapılan morfolojik analizde yalnızca MMT ilave edilen PP nanokompozitlerdeki yaklaşık 7 mikrometre boyutundaki aglomerler gözlemlenmiştir. CFA ilavesi ile aglomer parçaların dispersiyonu arttırılmış ve partikül boyutu mikron seviyenin daha altına nanometre seviyelerine azaltıldığı belirlenmiştir; artan dispersiyon ile mekanik ve termal analiz sonuçlarında da iyileşmeler gözlemlenmiştir. Kompozitler arasında en fazla aglomer yapı PP-5MMT'de görülmüştür. Buna bağlı olarakta, bu kompozisyondaki kompozit için düşük çekme dayanımı ve düşük elastiklik modülü gözlenmiştir.
- Kullanılan kimyasal köpük ajanın dispersant ajan olarak kullanılması, kompozitlerin hazırlanmasında fayda sağlamıştır ve mekanik özellikler iyileştirilmiştir. Bu nedenle kompozit hazırlarken aglomer yapıların dağıtılması amacıyla kullanılabilir ve bu açıdan her polimer matrisin fiziksel ve kimyasal özellikleri bu yöntemin kullanılmasıyla iyileştirilebilir. Yeni nesil gelişmiş malzemelerin kullanılmasında diğer dispersiyon yöntemleri ile birlikte kullanılırsa daha da gelişmiş özellikler yaratılabilir. Ayrıca, köpük ajanlarının polimerlerin viskozitesini düşürücü etkiye sahip olmasıyla birlikte hidrofobik ve hidrofilik özelliklere sahip polimer ve takviye içeren kompozitlerin geliştirilmesinde ve üretilmesinde avantaj sağlayabilecektir.

Kaynakça

- [1] Vaia, R.A., Ishii, H., Giannelis, E.P., (1993) Synthesis and properties of 2-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chem. Mater.*, 5:1694.
- [2] Reddy, R.K., (2014) Handbook of Polymer nanocomposites. Processing, Performance and Application-Volume A: Layered Silicates, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [3] Dubinska, E., Wiewiora, A., (1988) layer silicates in the contact zone between granite and serpentinite. *Clay Miner* 23(4):459-470
- [4] Pinnavaia, T.J., Beall G.W., (2000) Polymer-clay nanocomposites. *Polymer-clay nanocomposites*. Wiley, London.
- [5] Sinha Ray, S., Okamoto, M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 2003. 28(11): p. 1539-1641.
- [6] Manias, E., Touny, A., Wu, L., Strawhecker, K., Lu, B., Chung, T.C., Polypropylene/ Montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties. *Chemistry of Materials*, 2001. 13(10): p. 3516-3523.
- [7] Choudalakis, G., Gotsis, A.D., Permeability of polymer/clay nanocomposites: review. *European Polymer Journal*, 2009. 45(4): p. 967- 984.
- [8] Pagacz, J., Pielichowski, K., Preparation and characterization of PVC/montmorillonite nanocomposites-a review. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 2009. 15(2): p. 61-76.
- [9] Kojima, Y., Fukumori, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T., Gas permeabilities in rubber clay hybrid. *Journal of Materials Science Letters*, 1993. 12(12): p. 889-890.

- [10] Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O., Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 1993. 8(5): p. 1185-1189.
- [11] Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O., Sorption of water in nylon-6 clay hybrid. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993. 49(7): p. 1259-1264.
- [12] Oya, A., Kurokawa, Y., Yasuda, H., Factors controlling mechanical properties of clay mineral/polypropylene nanocomposites. *Journal of materials science*, 2000. 35(5): p. 1045-1050.
- [13] Zhu, J., Morgan, A.B., Lamelas, F.J., Wilkie, C.A., Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 2001. 13(10): p. 3774-3780.
- [14] Chan, M.L., Lau, K.T., Wong, T.T., Ho, M.P., Hui, D., Mechanism of reinforcement in a nanoclay/polymer composite. *Composites Part B: Engineering*, 2011. 42(6): p. 1708-1712.
- [15] Pavlidou, S., Papaspyrides, C.D., A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 2008. 33(12): p. 1119-1198.
- [16] Ahmadi, S.J., Huang, Y.D., Li, W., Synthetic routes, properties and future applications of polymer-layered silicate nanocomposites. *Journal of materials science*, 2004. 39(6): p. 1919-1925.
- [17] Morgan, A.B., Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites: a review of commercial and open literature systems. *Polymers for Advanced Technologies*, 2006. 17(4): p. 206-217.
- [18] Burmistr, M.V., Sukhyy, K.M., Shilov, V.V., Pissis, P., Spanoudaki, A., Sukha, I.V., Tomilo, V.I., Gomza, Y.P., Synthesis, structure, thermal and mechanical properties of nanocomposites based on linear polymers and layered silicates modified by polymeric quaternary ammonium salts (ionenes). *Polymer*, 2005. 46(26): p. 12226-12232.
- [19] Arora, A., Choudhary, V., Sharma, D.K., Effect of clay content and clay/surfactant on the mechanical, thermal and barrier properties of polystyrene/organoclay nanocomposites. *Journal of Polymer Research*, 2011. 18(4): p. 843-857.
- [20] Sahoo, P.K. Samal, R., Fire retardancy and biodegradability of poly(methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability*, 2007. 92(9): p. 1700-1707.
- [21] Lopez-Quintanilla, M.L., Sanchez-Valdes, S., Ramos de Valle, L.F., Medellin-Rodriguez, F.J., Effect of Some Compatibilizing Agents on Clay Dispersion of

Polypropylene-Clay Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006.

- [22] Garcia-Lopez, D., Picazo, O., Merino, J.C., Pastor, J.M., Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion, *European Polymer Journal* 39 (2003) 945–950.
- [23] Garcia-Lopez, D., Gobernado-Mitre, I., Merino, J.C., Pastor, J.M., Effect of the amount and functionalization grade of PPgMA compatibilization agent in polypropylene/clay nanocomposites, *Polymer Bulletin* 59, 667-676 (2007).
- [24] Akbari, B., Begheri, R., Influence of Compatibilizer and Processing Conditions on Morphology, Mechanical Properties, and Deformation Mechanism of PP/Clay Nanocomposite, Hindawi Publishing Corporation *Journal of Nanomaterials*, 2012.
- [25] Hasegawa, N., Okamoto, H., Kato, M., Usuki, A., Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids Based on Modified Polypropylene and Organophilic Clay, *Journal of Polymer Science*, 2000.
- [26] Tjong, S.C., Bao, S.P., Liang, G.D., Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites Toughened with SEBS-g-MA: Structure-Property Relationship, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2005.
- [27] Taki, K., Experimental and numerical studies on the effects of pressure release rate on number density of bubbles and bubble growth in a polymeric foaming process. *Chem Eng Sci* 63:3643-53, 2008.
- [28] Zheng, W.G., Lee, Y.H., Park, C.B., 2010. Use of nanoparticles for improving the Foaming behaviours of linear PP, *J Appl Polym Sci* 117:2972-9.
- [29] Zhai, W.T., Park, C.B., Kontopoulou, M., 2011. Nanosilica addition dramatically improves the cell morphology and expansion ratio of polypropylene heterophasic copolymer foams blown in continuous extrusion. *Ind Eng Chem Res* 50:7282-9
- [30] Zhai, W.T., Yu, J., Wu, L.C., Ma, W.M., He, J.S., 2006. Heterogeneous nucleation uniformizing cell size distribution in microcellular nanocomposites foams. *Polymer* 47:7580-9
- [31] Treece, M.A., Oberhauser, P.J., Processing of Polypropylene-Clay Nanocomposites: Single-Screw Extrusion with In-Line Supercritical Carbon Dioxide Feed versus Twin Screw Extruder, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009.
- [32] Zhai, W., Kuboki, T., Wang, L., Park, C.B., Cell Structure Evolution and the Crystallization Behaviour of Polypropylene/Clay Nanocomposites Foams Blown in Continuous Extrusion, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 9834–9845

- [33] Ellingham, T., Duddleston, L., Turng, L.S., Sub-critical gas-assisted processing using CO₂ foaming to enhance the exfoliation of graphene in polypropylene + graphene nanocomposites, *Polymer* 117 (2017) 132-139.
- [34] Koo, J.H., *Polymer Nanocomposites*, Mc Graw-Hill Nanoscience and Technology Series, 2016.
- [35] Elber, G., Back to Basics: Polypropylene, *Plastics Design Forum*, trade journal (Vol. 18, No. 5) – Advanstar Communications, 1993.
- [36] Albizzati, E., Giannini, U., Collina, G., Noristi, L., Resconi, L., *Catalysts and Polymerizations, Polypropylene Handbook*, reference book (ISBN 3-446-18176-8) – Carl Hanser Verlag, 1996.
- [37] Sun, L., Shamshoum, E., DeKunder, G., Effects of Blending, Nucleation and Visbreaking on Processability and Properties of Syndiotactic Polypropylene in Injection Molding, *ANTEC 1996*, conference proceedings – Society of Plastics Engineers, 1996.
- [38] Oxtoby, D.W., Nachtrieb, N.H., *Principles of Modern Chemistry*, reference book – Saunder College Publishing, 1986.
- [39] Huheey, J.E., *Inorganic Chemistry*, reference book – Harper & Row Publishers, 1983.
- [40] Morrison, R.T., Boyd, R.N., *Organic Chemistry*, reference book – Allyn and Bacon, Inc., 1978.
- [41] Karian H.G, *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, Marcel Dekker Inc, 2003.
- [42] Maddah H.A., Polypropylene as a Promising Plastic: A Review, *American Journal of Polymer Science*, 2016, 6(1):1-11
- [43] Kalpakjian, S., Schmid, S.R., *Manufacturing; Engineering and Technology*, 7.th Edition, Pearson Education South Asia Pte Ltd., Singapore, 2014.
- [44] Groover, M.P., *Fundamentals of Modern Manufacturing; Materials, Processes, and Systems*, 5.th Edition, Wiley & Sons, 2013.
- [45] Rong, M.Z., Zhang, M.Q., Ruan, W.H., Surface modification of nanoscale fillers for improving properties of polymer nanocomposites: a review, *Mater. Sci. and Tech.*, Vol:22, No:7, p. 787-796, 2006.
- [46] Chen, X., Gonsalves, K.E.J., Synthesis and properties of an aluminium nitride/polyimide nanocomposites prepared by a nonaqueous suspension process, *Mater. Res.*, 1997, 12, 1274-1286

- [47] Pukanszky, B., Fekete, E., Aggregation Tendency of Particulate Fillers: Determination and Consequences, *Polym. Polym. Compos.*, 1998, 6, 313-322
- [48] Plueddemann, E., P., Silane coupling agents, 1982, New York, Plenum Press.
- [49] Gunko, V.M., Voronin, E.F., Pakhlov, E.M., Zarko, V.I., Turov, V.V., Guzenko, N.V., Leboda, R., Chibowski, E., Features of fumed silica coverage with silanes having three or two groups reacting with the surface, *Colloid Surf. A Physicochem. Eng. Aspect* 166 (2000) 187-201.
- [50] Liu, H.Z., Lim, H.T., Ahn K.H., Lee S.J., (2007) Effect of ionomer on clay dispersions in Polypropylene-layered silicate nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 104 (6) :4024
- [51] Reichertm, P., Nitz, H., Klinke, S., Brandsch, R., Thomann, R., Mulhaupt, R., (2000), Polypropylene/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification. *Macromol. Mater. Eng.* 275:8
- [52] Nam, P.H., Maiti, P., Okamoto, M., Kotaka, T., Hasegawa, N., Usuki, A., (2001), A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer* 42:9633
- [53] Lee, S.T., Park, C.B., *Foam Extrusion Principles and Practice*, Second Edition, CRC Press, 2014.
- [54] Bowman, J.M., Hulse, R.J., "HFO-1234ze: Properties and Application to Extruded Polystyrene," *Foams 2009*, sponsored by Soc. Plas. Engr., New Jersey, 2009.
- [55] Creazzo, J.A., Loh, G., "Foam Expansion Agent Compositions Containing Hydrohaloolefin Butene and Water and Their Uses in the Preparation of Polyurethane and Polyisocyanurate Polymer Foams," U.S. Patent app. 20110269980, 2011.
- [56] Zipfel, L., "HFC-365mfc Foaming Agent Blends," *Blowing Agent and Foaming Processes Conf. Proc.*, sponsored by RAPRA, Heidelberg, 2002.
- [57] Bogdan, M., "Enovate™ 3000 Blowing Agent—A Versatile and Cost Effective Blowing Agent Technology for Rigid Foam," *Blowing Agent and Foaming Processes Conf. Proc.*, sponsored by RAPRA, Heidelberg, 2002.
- [58] Murphy, J., "Ecomate—Environmentally Benign Foam Agent," 298 301, *Clean Technology*, 2010.
- [59] Munters, C. G. and Tandberg, J. G., U.S. Patent 2,023,204.

- [60] Collins, F.H., "Controlled Density Polystyrene Foam Extrusion," SPE 16th Annual Technical Conference, 1960.
- [61] Jacobs, W.A. and Collins, F.H., U.S. Patent 3,151,192.
- [62] Carlson, Jr., F.A., U.S. Patent 2,797,443.
- [63] Burt, J.G., "The Blowing Agent in Polystyrene Foam Sheet," E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc., Technical Paper.
- [64] Kolosowski, P. A., U.S. Patent 5,424,016.
- [65] Pontiff, T. M. and Rapp, J. P., U.S. Patent 5,059,376.
- [66] Miyamoto, A., Akiyama, H. and Usuda, Y., U.S. Patent 3,808,380.
- [67] Levy, S., "Extruding Plastics Foam Insulation," *Plastics Machinery and Equipment*, 1979.
- [68] Suh, K. W., U.S. Patent 4,916,166.
- [69] Throne, J. L., *Thermoplastic Foams*, Sherwood Publishers, Hinckley, OH, 1996.
- [70] Uniroyal Chemical Company, Inc., Product Bulletin: "Technology of Celogen Blowing Agents," 1992.
- [71] Hamel, R. G. and Poulin, S. P., U.S. Patent 4,520,137.
- [72] Pontiff, T. M., "Nucleation in Direct Gassed PS Foam Using Chemical Foaming Agents," Dubai Plast Pro '98, Maack Business Services, May 11–13, 1998.
- [73] Colombo, E. A., "Controlling the Properties of Extruded Polystyrene Foam Sheet," *Science and Technology of Polymer Processing*, edited by N. P. Suh and N. Sung, The MIT Press, Cambridge, MA, 1979.
- [74] Raji, M., Mekhzoum, M.M., Rodrigue, D., Qaiss, A.K., Bouhfid, R., Effect of silane functionalization on properties of Polypropylene/clay nanocomposites, 2017.
- [75] Baxi, R.N., Pathak, S.U., Peshwe, D.R. (2011). Impact modification of a PET–PBT blend using different impact modifiers. *Polymer journal*, 43, 801-808.
- [76] Altan, M., Yapay Sınır Ağı Yöntemi ile Plastik Enjeksiyonda İmal Edilmiş Geri Dönüşümlü HDPE Parçaların Elastiklik Modülünün Tahmini, *Mühendis ve Makine*, Cilt 49, Sayı:587, 2008.

- [77] Barbes, L., Radulascu, C., Stihl, C., ATR-FTIR spectrometry characterisation of polymeric materials, *Romanian Reports in Physics*, Vol. 66, No. 3, P. 765-777, 2014.
- [78] Capkova, P., Pospisil, M., Valaskova, M., Merinska, D., Trchova, M., Sedlakova, Z., Weiss, Z., Simonik, J., Structure of Montmorillonite cointercalated with stearic acid and octadecylamine: Modeling, diffraction, IR spectroscopy, *Journal of Colloid and Interface Science* 300 (2006) 264-269.
- [79] Ashraf, M.A., Peng, W., Zare, Y., Rhee, K.Y., Effect of size and aggregation/agglomeration of nanoparticles on the interfacial/interphase properties and tensile strength of polymer nanocomposites, *Nanoscale Research Letters*, 2018.
- [80] Mittal, V., *Polymer Nanocomposite Foams*, CRC Press, 2014.
- [81] Leung, S.N., Wong, A., Wang, L.C., Park, C.B., Mechanism of extensional stress-induced cell formation in polymeric foaming processes with the presence of nucleating agents., *Journal of Supercritical Fluids*, 2012.
- [82] Yang, Z., Wu, M., Chen, G., Li, S., Peng, P., Zhang, Q., The Effect of Montmorillonite Modification on Crystallization Behaviour of Polypropylene/Montmorillonite Composites, *Smithers Inf. Ltd.*, 2015.
- [83] Selvakumar, V., Palanikumar, K., Palanivelu, K., Studies on Mechanical Characterization of Polypropylene/Na⁺-MMT Nanocomposites, *Journal of Min. & Mater. Char. & Eng.*, 2010.
- [84] Yang, Z., Wu, M., Chen, G., Li, S., Peng, P., Zhang, Q., The effect of Montmorillonite modification on crystallization of polypropylene/Montmorillonite composites, *Polymer & Polymer Composites*, 2016.
- [85] Saravari, O., Srisuwan, P., Kerddonfag, N., Chinsirikul, W., Effect of Montmorillonite Content on Nucleation of Polypropylene, *Advanced Materials Research*, 2013.
- [86] Lee, Y.H., Wang, K.H., Park, C.B., Effects of clay dispersion on the foam morphology of LDPE/clay nanocomposites, *Journal of App. Polym. Sci.*, 2006.

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Konferans Bildirileri

1. Azğüler, O., Altan, M., (2018), “Application of Foam Extrusion to Enhance the Properties of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites”, 4th International Conference on Advances in Mechanical Engineering, 19-21 Aralık, İstanbul.