

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇEKİRDEKLEŞTİRİCİLERİN POLİPROPİLEN NİHAİ ÜRÜN
ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mesut KANDEMİR

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

TEMMUZ 2019

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇEKİRDEKLEŞTİRİCİLERİN POLİPROPİLEN NİHAİ ÜRÜN
ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Mesut KANDEMİR
(155101010)**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi İdris KARAGÖZ

TEMMUZ 2019

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 155101010 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Mesut KANDEMİR**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**ÇEKİRDEKLEŞTİRİCİLERİN POLİPROPİLEN NİHAİ ÜRÜN ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Dr. Öğr. Üyesi İdris KARAGÖZ**
Yalova Üniversitesi



Jüri Üyeleri : **Dr. Öğr. Üyesi İdris KARAGÖZ**
Yalova Üniversitesi



Prof. Dr. Mustafa ÖKSÜZ
Yalova Üniversitesi



Dr. Öğr. Üyesi Y. Müge ŞAHİN
İstanbul Arel Üniversitesi



Teslim Tarihi : 23 Temmuz 2019
Savunma Tarihi : 23 Ağustos 2019



Aileme ve arkadaşlarıma,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez hazırlama dönemi boyunca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, yanında çalışmaktan büyük keyif aldığım ve göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam, sayın Dr. Öğr. Üyesi İdris KARAGÖZ'e,

Üniversite hayatım boyunca bilgilerinden yararlandığım, mesleğime hazırlayan tüm Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi hocalarına, ve her türlü soruma her zaman yanıt alabildiğim gülyüzlü Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına,

2008/YL/0003 nolu proje ile tez çalışmasında destek verdikleri için Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' ne (BAPKO),

Yüksek lisans tez hazırlama aşamalarının hemen hemen her adımında emeklerini esirgemeneyen Prof. Dr. Mustafa ÖKSÜZ, Prof. Dr. Sinan ŞEN ve Öğr. Gör. Dr. Özgür CEYLAN hocalarıma,

Yüksek lisans tezimde deneysel aşamada yardımlarını esitgemeyen AKSOY PLASTİK SAN. TİC. A.Ş.' ye ve Hasan BİLTEKİN'e,

Bu günlere gelmemde desteğini hiç esirgemeneyen heran yanımda olan aileme, sonsuz teşekkürler.

Temmuz 2019

Mesut KANDEMİR
(Polimer Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xv
ÖZET	xviii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	1
1.2 Literatür Araştırması	2
1.3 Hipotez	12
2. PLASTİKLER VE ÇEKİRDEKLEŞTİRİCİLER	13
2.1 Plastikler.....	13
2.1.1 Isı karşısında gösterilen davranışa göre plastiklerin sınıflandırılması	14
2.1.2 Zincir yapısının geometrik şekline göre plastiklerin sınıflandırılması.....	15
2.2 Polipropilen (PP).....	18
2.3 Çekirdekletiriciler	23
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	277
3.1 Kullanılan Malzemeler	277
3.2 Numune Hazırlanması.....	28
3.3 Mekanik Testler.....	30
3.3.1 Çekme testi.....	30
3.3.2 Eğme testi.....	311
3.3.3 Darbe testi	32
3.3.4 Sertlik testi	333
3.4 Isıl Testler.....	333
3.4.1 Isıl deformasyon (HDT) deneyi	344
3.4.2 Vicat yumuşama sıcaklığı deneyi	344
3.4.3 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) deneyi	355
3.4.4 Termogravimetrik analiz (TGA) deneyi	36
3.5 Optik Testler.....	37
3.5.1 Taramalı elektron mikroskopu (SEM) deneyi	37
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4.1 Çekme Testi Sonuçları	39
4.2 Eğme Testi Sonuçları	422
4.3 Darbe Testi Sonuçları.....	45
4.4 Sertlik Testi Sonuçları.....	47
4.5 Isıl Deformasyon Sıcaklığı (HDT) Testi Sonuçları.....	5248
4.6 Vicat Testi Sonuçları	450
4.7 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Testi Sonuçları.....	52
4.8 Termogravimetrik Analiz (TGA) Testi Sonuçları.....	555

4.9 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Testi Sonuçları	577
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	67
5.1 Öneriler.....	7070
KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	75



KISALTMALAR

ÇA	: Çekirdekleştirici Ajan
PP	: Polipropilen
TEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
iPP	: İzotaktik Polipropilen
T_c	: Kristalizasyon Sıcaklığı
PLM	: Polariza Işık Mikroskonu
XRD	: X – Işını Difraktometresi
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
CNT	: Karbon Nano tüp
CNF	: Karbon Nano Lif
PP-g-MAH	: Maleik Anhidrit Graft Polipropilen
MFI	: Eriyik Akış İndeksi
GF	: Cam Elyaf
M_w	: Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
M_n	: Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
PET	: Polietilen Teraftalat
PE	: Polietilen
PVC	: Polivinil Klorür
ABS	: Akrlonitril Bütadien Stiren
PMMA	: Polimetil metakrilat
T_g	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
T_m	: Erime Sıcaklığı
UV	: Ultraviyole Işın
HDT	: Isıl deformasyon sıcaklığı
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
TGA	: Termogravimetrik analiz
LLDPE	: Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen
HDPE	: Yüksek Yoğunluklu Polietilen
TDS	: Malzeme Teknik Bilgi Formu
ASTM	: Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
DIN	: Alman Standartlar Enstitüsü
ISO	: Uluslararası Standardizasyon Örgütü
LiBe	: Lityum Benzoate
E_T	: Çekmedeki Elastisite Modülü
σ_M	: Çekme Mukavemeti
W_B	: Tokluk
E_f	: Eğmedeki Elastisite Modülü
σ_{fM}	: Eğme Mukavemeti



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Ataktik PP' nin özellikleri [24].	20
Çizelge 2.2 : Sindiyotaktik PP'nin özellikleri [24].	20
Çizelge 2.3 : İzotaktik PP ve ataktik PP' nin bazı özellikler açısından karşılaştırılması [22].	22
Çizelge 3.1 : PP' ye ait teknik özellikleri.	27
Çizelge 3.2 : Çalışmada kullanılan karışım miktarları.	28
Çizelge 4.1 : Çekme test sonuçları.	39
Çizelge 4.2 : 3 nokta eğme test sonuçları.	43
Çizelge 4.3 : Darbe test sonuçları.	46
Çizelge 4.4 : Shore D yüzey sertlik test sonuçları.	47
Çizelge 4.5 : Isıl deformasyon sıcaklığı test sonuçları ve % kristallik değerleri.	49
Çizelge 4.6 : Vicat yumuşama test sonuçları.	51
Çizelge 4.7 : DSC testine göre erime esnasında elde edilen sonuçlar.	53
Çizelge 4.8 : DSC testine göre katılma esnasında elde edilen sonuçlar.	55
Çizelge 4.9 : DSC testine göre katılma esnasında elde edilen sonuçlar.	55



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : a) Saf PP' nin optik mikroskop ile çekilmiş zamana bağlı soğuma sırasında sferülit oluşumları, b) Kütlece % 0.5 talk katılmış PP [3].	3
Şekil 1.2 : Kırık yüzey görüntüleri a) saf PP, b) kütlece %33 kalın talk, c) kütlece %33 orta talk, d) kütlece %33 ince talk [6].	4
Şekil 1.3 : 200 °C ve 200 MPa altında çekilmiş PP, PP/H, PP/T ce PP/C'nin PLM mikroskobu görüntüsü [9].	6
Şekil 1.4 : Eriyik elektrospining yöntemi ile WBG/iPP liflerinin farklı miktarda ve enerji seviyelerinde elde edilen SEM görüntüleri [11].	8
Şekil 1.5 : a) PP/talk1, b) PP/talk2, c) PP/talk3 kompounlarının SEM görüntüsü [15].	9
Şekil 1.6 : PP/ nano-CaCO ₃ 'ün a) kütlece % 5 b) kütlece % 15 nano-CaCO ₃ içeren karışımın morfolojik görüntüsü [2].	10
Şekil 1.7: LLDPE malzemelerde ÇA kullanımının etkisi a) Kontrol numunesi,b) LLDPE/N-1 donma çizgisi [18].	11
Şekil 2.1 : Polimerlerin sınıflandırılması [1].	14
Şekil 2.2 : Termoplastik ve termosetlerin zincir yapısının şematik resmi, a) Doğrusal zincir yapılı termoplastik, b) Dallanmış zincir yapılı termoplastik, c) Çapraz bağlı termoset polimer [1].	15
Şekil 2.3 : Kristalin ve yarı kristalin polimerlerin hacim – sıcaklık eğrileri. A – Sıvı bölgesi, B – Bir miktar esneklik gösteren bölge C - Kauçuksu bölge, D – Camsı bölge, E – Kauçuk, F – Camsı matris içerisindeki kristaller [1].	16
Şekil 2.4 : Saçaklı misel modeli [32].	17
Şekil 2.5 : İzotaktik PP zincir yapısı [1].	19
Şekil 2.6 : Alfa kristalin PP' nin zincir yapısının şematik gösterimi [25].	21
Şekil 2.7 : a) Homojen kristalizasyon b) heterojen kristalizasyon, 1. polimer eriyiği 2. kristalizasyonun olmadığı durum 3. kısmi kristalizasyon 4. tamamen kristalize [18].	23
Şekil 2.8 : Sferülit [26].	24
Şekil 2.9 : Optik mikroskop ile çekilmiş sferülitler [27].	24
Şekil 2.10: ÇA kullanılarak berraklaştırılmış polimerik film [27].	26
Şekil 3.1 : Çalışmada kullanılan ekstrüzyon makinesi.	29
Şekil 3.2 : a) Kullanılan enjeksiyon makinesi b) test numuneleri kalıbı.	29
Şekil 3.3 : Plastik enjeksiyon ile kalıplanmış çekme testi numune ölçüleri.	30
Şekil 3.4 : a) Çekme testi cihazı b) Test işlemi sırasında numune ve çekme çeneleri.	31
Şekil 3.5: a) Eğme testi cihazı b) Test işlemi sırasında eğmeye maruz bırakılan numune.	31
Şekil 3.6 : Plastik enjeksiyon ile kalıplanmış charpy darbe testi numune ölçüleri.	32
Şekil 3.7 : Darbe testi cihazı.	32
Şekil 3.8 : Kullanılan durometre cihazı.	33

Şekil 3.9 : a) Kullanılan HDT – vicat yumuşama test cihazı b) test için hazırlanmış numuneler.	34
Şekil 3.10 : Araştırmada kullanılan DSC test cihazı.	35
Şekil 3.11 : Araştırmada kullanılan TGA testi cihazı.	36
Şekil 3.12 : a) Kullanılan SEM cihazı b) bakır ve altın ile kaplanmış test numuneleri.	37
Şekil 4.1 : Çekirdekleştirici ajan katkı oranına göre değişen elastisite modülü.	41
Şekil 4.2 : Çekirdekleştirici ajan katkı miktarına göre değişen çekme mukavemeti.	41
Şekil 4.3 : Çekirdekleştirici ajan katkı miktarına göre değişen tokluk.	42
Şekil 4.4 : Çekirdekleştirici ajan katkı miktarına göre değişen elastisite modülü.	44
Şekil 4.5 : Çekirdekleştirici ajan katkı miktarına göre değişen 3 nokta eğme mukavemeti.	45
Şekil 4.6 : Çekirdekleştirici ajan katkı oranına göre değişen darbe mukavemeti.	47
Şekil 4.7 : Çekirdekleştirici ajan katkı oranının Shore D sertlik değerine etkisi.	48
Şekil 4.8 : Çekirdekleştirici ajan katkısının ısıl deformasyon sıcaklığına etkisi.	49
Şekil 4.9 : Çekirdekleştirici ajan katkısının vicat yumuşama sıcaklığına etkisi.	51
Şekil 4.10 : DSC erime eğrileri.	53
Şekil 4.11 : Kristalizasyon yüzdesi ve lamel kalınlıklarının karşılaştırılması.	54
Şekil 4.12 : TGA – zaman grafiği.	56
Şekil 4.13 : PP (Ref.) numesine ait farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları.	57
Şekil 4.14 : PPNA05 numesine ait farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları.	58
Şekil 4.15 : PPNA10 numesine ait farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları.	59
Şekil 4.16 : PPNA15 numesine ait farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları.	60
Şekil 4.17 : PPNA20 numesine ait farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları.	61
Şekil 4.18 : PPNA25 numesine ait farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları.	62
Şekil 4.19 : PPNA30 numesine ait farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları.	63
Şekil 4.20 : PPNA40 numesine ait farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları.	64
Şekil 4.21 : PPNA50 numesine ait farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları.	65

ÇEKİRDEKLEŞTİRİCİLERİN POLİPROPİLEN NİHAİ ÜRÜN ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Polimerlerin yoğun bir şekilde kullanılmasının temel nedenlerinden biri ısı ve basınç altında kolayca şekillendirilebilmeleri ve özelliklerinin katkı ve dolgu maddeleri kullanılarak değiştirilebilmesidir. Şekillendirme esnasında ısı etkisiyle ergiyen doğrusal bir polimer yüksek sıcaklıklarda amorf yapıda ve polimer zincirleri rastgele yönelmiştir. Düşük sıcaklıklarda ise katı halde olan polimer yapının soğutulmasıyla, polimer zincirleri enerji düzeylerini düşürmek amacıyla bir düzen içerisine girmeye (kristallenmeye) çalışırlar. Bu esnada polimer zincirlerinin entropileri daha yüksek olduğu için rastgele bir dizilimde de kalmaya eğilimlidir. Belirli bir düzene girmek isteyen zincirlerle rastgele bir dizilimde kalmak isteyen zincirler bir noktada dengelenir. Bu dengelenmeyle birlikte polimer içerisinde belirli oranlarda kristal yapı oluşur.

Kristal oluşumu (kristalizasyon) homojen ve heterojen olarak iki farklı şekilde meydana gelebilir. Homojen kristalizasyonda, polimer katılma sırasında kendiliğinden kristallenir. Kristallerin büyümesinin tamamlanmasıyla ve katılmanın sona ermesiyle homojen kristalizasyon tamamlanır. Heterojen kristallenme de ise; polimer içerisinde yer alan ve kristallenmeyi artırıcı veya başlatıcı bir maddenin/katkının etrafında kristallenme başlar. Polimer zincirleri bu partiküllerin etrafında oryante olarak kristal büyümesi sürecine girerler. Heterojen kristallenmede kristallenmeyi başlatmak amacıyla kullanılan katkılar çekirdekleştirici ajan (ÇA) şeklinde isimlendirilmektedir. Pek çok araştırmacı tarafından ÇA' ların katıldıkları malzemenin kristallenmesini arttırdıkları ifade edilmiştir. ÇA katıldıkları malzemelerde, kristal çekirdek oluşum hızını, sayısını ve sferülitlerin boyutunu etkilemekte ve buna bağlı olarak malzemeler daha iyi mekanik ve görsel özellikler (şeffaflık) göstermektedir.

Bu çalışmada Polipropilen (PP) hammadde içerisine farklı oranlarda ÇA' lar katılarak farklı geometrilere sahip ürünler ve test numuneleri, enjeksiyon ve ekstrüzyon yöntemleri kullanılarak üretilenlerdir. PP yapı içerisine katılan, ÇA katkı oranlarının kristallenme, mekanik özelliklerin iyileştirilmesi, şeffaflığın artırılması gibi nihai ürün özelliklerine olan etkilerinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Üretim sonrasında ürünlere ÇA katkısının etkisinin belirlenmesi amacıyla uygun olarak malzemelere mekanik ve ısıl testler uygulanacaktır. ÇA'ların mikroyapıya olan etkisinin belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı görüntülemeleri gerçekleştirilecektir.



EXAMINATION OF THE EFFECTS OF NUCLEATING AGENTS ON POLYPROPYLENE FINAL PRODUCT PROPERTIES

SUMMARY

One of the main reasons for the intensive use of polymers is that they can be easily shaped under heat and pressure and that their characteristics can be changed by using additives and fillers. A linear polymer melting under the heat effect while shaping has an amorphous structure at high temperatures, and its polymer chains are randomly oriented. By cooling the solid polymer structure at low temperatures, the polymer chains try to be in an order (crystallize) to reduce the energy levels. In the meantime, the polymer chains tend to remain in a random sequence since their entropies are higher. The chains that want to be in a certain order and the chains that want to remain in a random sequence are balanced at a point. With this balancing, a crystal structure is formed at certain ratios in the polymer.

Crystallization may occur in two different forms, being homogeneous and heterogeneous. In homogeneous crystallization, the polymer spontaneously crystallizes during hardening. Homogeneous crystallization is completed with the completion of the growth of crystals and with the termination of hardening. In heterogeneous crystallization, crystallization begins around a material/additive that is found in the polymer and increases or initiates crystallization. The polymer chains are oriented around these particles and enter the process of crystal growth. The additives used to initiate crystallization in heterogeneous crystallization are named a nucleating agent (NA). It has been stated by many researchers that NAs increase the crystallization of the material to which they are added. NAs affect the rate of the crystal nucleus formation, the number of crystal nuclei, and the size of crystal spheres in the materials they are added into, and accordingly, the materials exhibit better mechanical and visual characteristics (transparency).

In this study, products and test samples with different geometries will be produced by using the injection and extrusion methods by adding NAs at different ratios into the polypropylene (PP) raw material. It is aimed to determine the effects of the ratios of NA additions into the PP structure on the final product characteristics, such as crystallization, improvement of mechanical properties, and an increase in transparency. Mechanical and thermal tests will be applied to the materials in order to determine the effect of the NA addition to the products after production. Microstructure imaging will be performed with a scanning electron microscope (SEM) to determine the effect of NAs on the microstructure.



1. GİRİŞ

Günlük yaşantımızda kullandığımız bir çok malzemenin, otomotiv gibi ana sanayi dallarında kullanılan pek çok parçanın üretiminde temel girdi malzemesi plastiklerdir. Plastik malzemelerin yoğun bir şekilde kullanılmasının temel nedenlerinden biri plastiklerin kolay işlenebilmeleridir [1,2]. Plastiklerden yapılan ürünlerde son kullanıcının istediğı özellikler işleme esnasında katkı ve dolgu maddeleri ilavesi ile mümkün olmaktadır [1]. Ancak katkı ve dolgu maddelerinin kullanımı bazı durumlarda istenilen özellik için bir dereceye kadar yeterli gelmektedir [2].

Mevcut katkı ve dolgu maddelerinin yetersiz kaldığı bu gibi durumlarda son kullanıcının istediğı nihai ürün özellikleri uygun özellikte bir katkı maddesi ilavesiyle sağlanmaktadır. Bir katkı maddesi olarak çekirdekleştiriciler, mevcut katkı maddelerinin yetersiz kaldığı durumlarda yüksek kristalizasyon sıcaklığı ve hızı, daha küçük sferülit çapı, daha yüksek mekanik (tokluk, çekme mukavemeti, akma mukavemeti, darbe mukavemeti, elastiklik modülü vb.), yüksek ısıl stabilite, iyi optik (pulsuluk, ışık geçirim miktarı) özellikler ve daha kısa proses süresi gibi özelliklerin elde edilmesi amacıyla plastiklere katılmaktadır.

1.1 Tezin Amacı

Polipropilen (PP) malzemeler endüstride yaygın olarak kullanılan termoplastik malzemelerin başında gelmektedir. Otomotivden havacılığa, gemi inşa sanayinden inşaat sektörüne kadar pek çok farklı alanda PP' den üretilmiş ürünler kullanılmaktadır. PP malzemeler, ucuz, tok, yorulma dayanımı yüksek, geri dönüştürülebilir ve kimyasallara karşı dirençlidir. Ancak düşük sıcaklıklarda düşük darbe dayanımı, düşük sertlik ve düşük çentik hassasiyetine sahiptir. PP yapı içerisindeki kristal bölgeler, mekaniksel, fiziksel ve kimyasal özelliklere olumlu katkı sağlamaktadır [1].

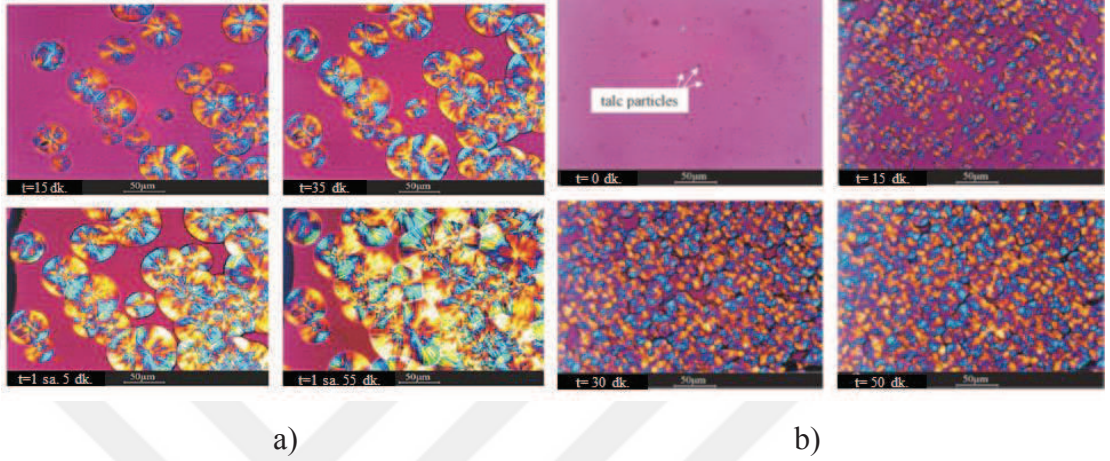
PP yapı içerisindeki kristalizasyon oranlarının kontrol edilebilmesi ile son kullanıcının istediği özelliklerdeki nihai ürünlerin üretilmesine imkan vermektedir. Bu amaçla genellikle polimer yapı içerisinde kristallenmeyi arttırmak ya da kontrol etmek amacı ile çekirdekleştirici ajanlar (ÇA), üretim esnasında hammadde içerisine katılmaktadır. Bu çalışmada farklı oranlarda ÇA katkıları PP yapı içerisine katılarak, ÇA katkı oranlarının kristalizasyon, mekanik özelliklerin iyileştirilmesi, şeffaflığın artırılması gibi nihai ürün özelliklerine olan etkilerinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Üretim sonrasında ürünlere ÇA katkısının etkisinin belirlenmesi amacıyla uygun olarak malzemelere mekanik ve ısıl testler uygulanacaktır. ÇA'ların mikroyapıya olan etkisinin belirlenmesi amacıyla taramalı electron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı görüntülemeleri gerçekleştirilecektir. Hazırlanmış olan bu çalışmada kullanılan ÇA'nın PP üzerindeki olumlu etkileri PP' nin mühendislik uygulamalarında daha yaygın olarak kullanılacağı otomotiv, havacılık, inşaat vb. sektörlerde ürün kalitesini geliştireceği düşünülmektedir.

1.2 Literatür Araştırması

E. Ferrage ve ark. (2002), yaptıkları çalışmada, matris olarak PP ve ÇA olarak talk kullanmış, malzemelerin mekanik ve ısıl özelliklerini incelemiştir. Talkın, kompozit malzemenin mekanik ve ısıl özellikleri üzerinde olumlu etkileri olduğu ve saf PP ile ÇA katılmış kompozit karşılaştırıldığında, kompozit malzemenin kristalizasyon sıcaklığının ve çekirdek yoğunluğunun arttığını ve oluşan kristallerin yönlendiğini tespit etmişlerdir [3]. Şekil 1.1'de saf PP ve ÇA olarak talk kullanılan PP' nin zamana bağlı olarak sferülit oluşumunun optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, talk katkısının daha küçük, homojen ve sayıca daha fazla sferülit oluşumu sağladığı araştırmacılar tarafından ifade edilmiştir.

Luo ve ark. (2005), PP' den üretilen mikro gözenekli membran üretiminde ÇA'ların etkisi incelemiştir. Çalışmada matris olarak PP (MFR değeri 6 g/10 dk). ve ÇA olarak benzoik asit, adipik asit ve dibenzil sorbitol kullanılmışlardır [4]. Numuneler taramalı electron mikroskobu (TEM), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve porozite analiz yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Adipik asit ve benzoik asitin iyi bir ÇA olmadığı, çekirdeklenmeyi arttırmadığı ve dibenzil sorbitol miktarındaki artışın membranın gözenek çaplarında azalmaya sebep olduğu araştırmacılar tarafından ifade edilmiştir.

Kütlece < %5'in altında dibenzil sorbitol kullanımı sferülit çapını azaltırken, kütlece < %5'in üzerinde kullanımı sferülit çapını arttırmıştır. Dibenzil sorbitol kullanımının kristalizasyon derecesini arttırdığı ve PP membran üretmek için kullanılabilir bir ÇA olduğu belirtilmiştir [4].

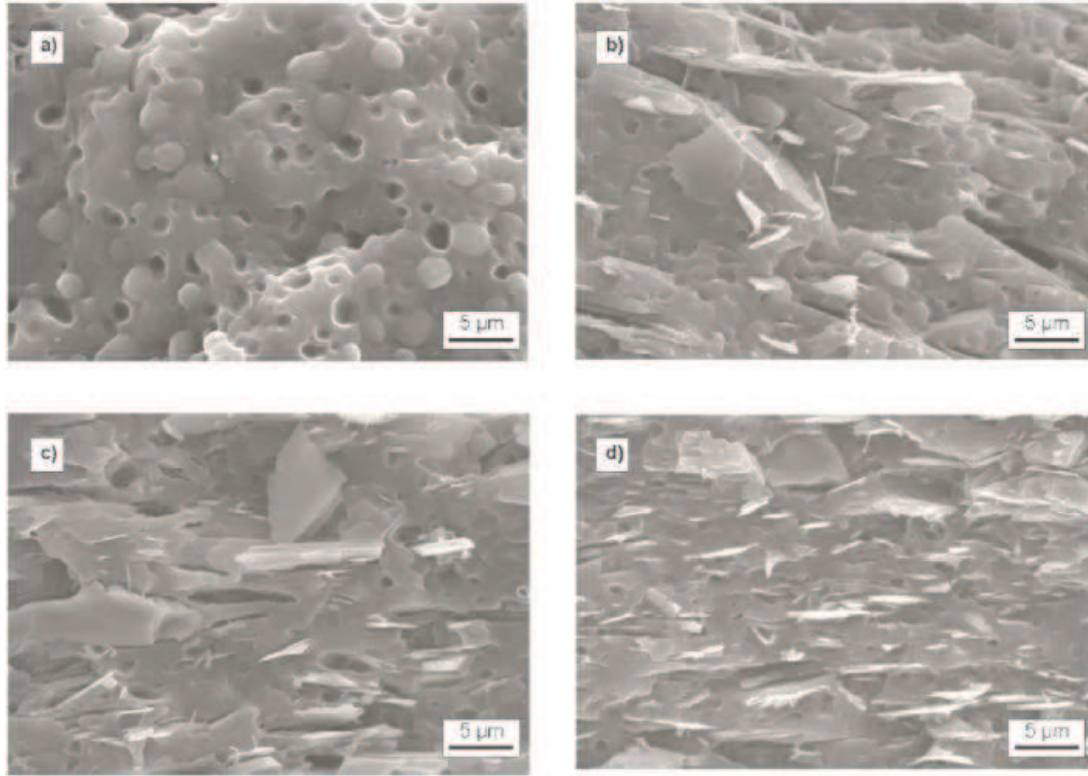


Şekil 1.1 : a) Saf PP' nin optik mikroskop ile çekilmiş zamana bağlı soğuma sırasında sferülit oluşumları, b) Kütlece % 0.5 talk katılmış PP [3].

Ivanov&Kalugina (2006), modifikasyon için 6 farklı ÇA kullanarak PP'nin özelliklerindeki değişimi incelemişlerdir [5]. Kompound işleme için L/D oranı 25, vida dönüş hızı 200 rpm olan çift vidalı vakum ekstrüderi kullanılmıştır. Kompound üretiminde ekstrüzyon makinesinde huni–nozzle arası sıcaklık farklı 190-235 °C arasında tutulmuştur. Test numunelerinin üretiminde, enjeksiyon kovan sıcaklığı 200–250 °C, kalıp sıcaklığı 40–75 °C arasında ve basınç ise 30–55 MPa olarak belirlenmiştir. Katılan ÇA miktarına ve türüne bağlı olarak kristalizasyon sıcaklığının değiştiği, NA-1, NA-2 ve MDBS kullanımı ile PP'nin çekme mukavemeti ve akma noktasındaki uzamasının arttığı, fakat elastisitesinin düştüğü ve malzemenin daha rijit bir hal aldığı vurgulanmıştır. Talk ve sodium benzoate'ın yapı içerisinde iyi dağılmış olmasına rağmen diğer ÇA' lar ile karşılaştırıldığında kristalizasyon sıcaklığı (Tc) üzerindeki etkisinin zayıf olduğu belirtilmiştir. ÇA olarak %0,3 konsantrasyonda DBS kullanıldığında saf PP'ye kıyasla Tc' de 14 K artış olduğu gözlemlenmiştir. ÇA olarak en verimli organofosfatlar olan NA-1, NA-2 ajanları ve MBS olduğu, %0,05 gibi düşük konsantrasyonlarda bile Tc'yi 10-12 K yükselttiği belirtilmiştir.

NA-1 ve NA-2 organofosfatlar MDBS ile karşılaştırıldığında, organofosfatlar daha yüksek kristalizasyon hızı ve Tc sergilerken, MDBS, PP'nin optik özelliklerini organofosfatlara kıyasla daha çok iyileştirmiştir. Araştırmacılar tarafından, ÇA katkılarının enjeksiyonla kalıplamada çevrim süresini %15-30 oranında azalttığı ve üretim miktarını arttırdığı belirtilmiştir.

Schöne ve ark. (2012), farklı parçacık boyutuna sahip talk ve PP ile kompond oluşturmuş ve mekanik özelliklerini incelemiştir. Çalışmada ağırlıkça %23 ve %33 talk kullanıldığında optimum sertlik ve mukavemet değerleri saptanmıştır [6]. Araştırmacılar talk boyutu ve katkı miktarının azalmasıyla tokluğunun arttığını, talkın çatlak oluşumunu yönlendirerek oryantasyona neden olduğunu belirtmiştir. Şekil 1.2' de saf PP ve farklı boyutlarda talk karışımlarının darba testi sonrası kırık yüzey görüntüsü verilmiştir.



Şekil 1.2 : Kırık yüzey görüntüleri a) saf PP, b) kütlece %33 kalın talk, c) kütlece %33 orta talk, d) kütlece %33 ince talk [6].

Araştırmacılar, kaba ve orta boyutta talkın PP matrisi dışında kaldığını yani PP matris etkin arayüzey oluşturmadığını ve kırılma prosesi sırasında büyük oranda plastik deformasyon gözlenmediği belirtilmektedir.

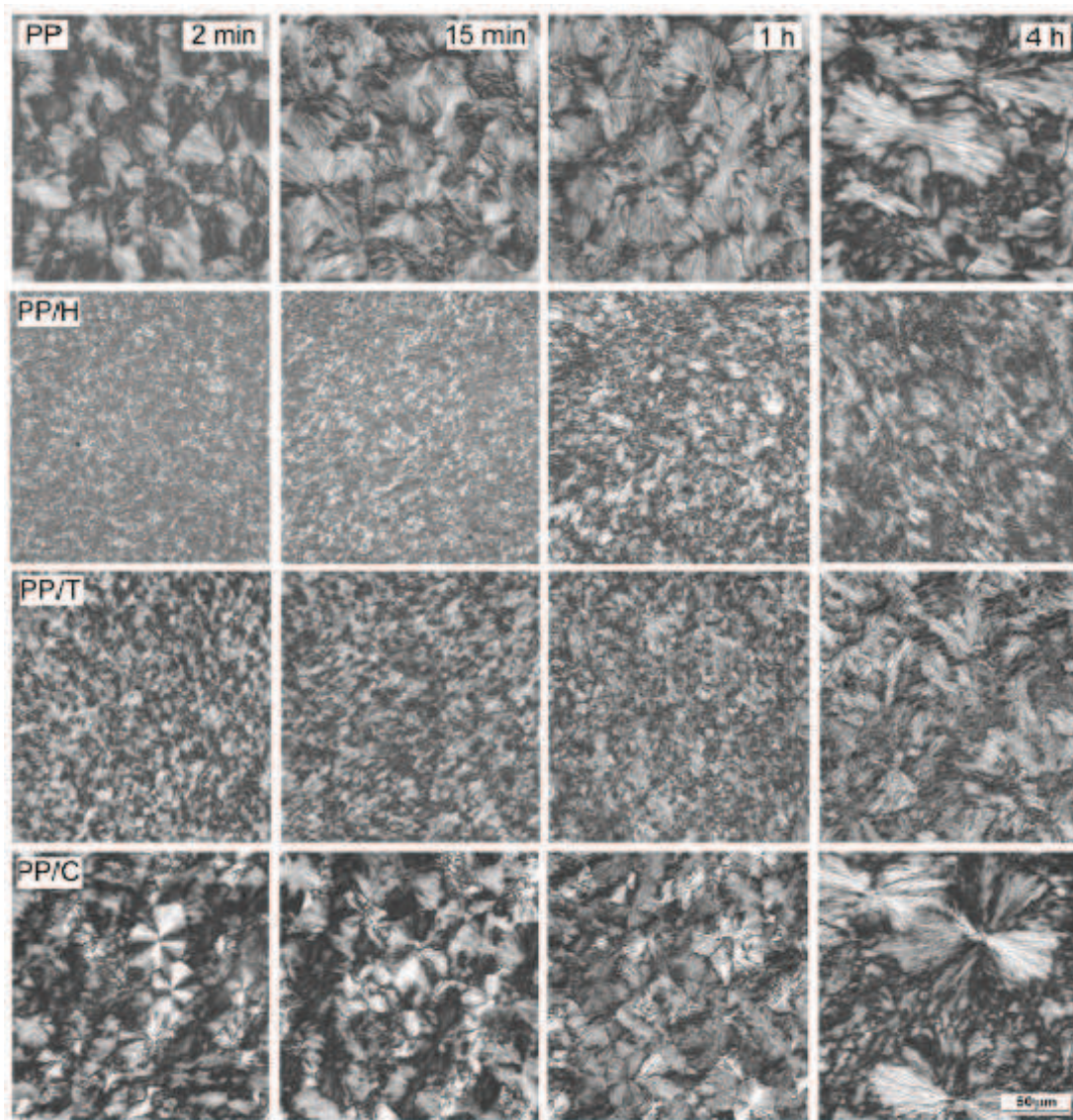
Ayrıca talk parçacıklarının şekilden de anlaşılacağı gibi enjeksiyon proses basıncından etkilenecek yönlendiğini araştırmacılar belirtmektedir. Araştırmacılar, talk boyutu ve miktarının artması ile hasar bölgesinin daha az olduğunu belirtmektedir [6].

Katsuno ve ark. (2012), matris olarak izotaktik polipropilen (iPP) ve ÇA olarak sorbitol türevi olan 1,3:2,4- bis (p-metilbenziliden) sorbitol (PDTS) kullanmış ve kristalizasyon kinetiği üzerindeki etkilerini incelemiştir [7]. PDTS %0,2 ve %0,3 oranlarında kullanılmıştır. iPP' nin kristalizasyon kimetiğini açıklamak için Avrami eşitliği kullanılmıştır. PDTS kullanımı ile saf iPP'ye kıyasla kristalizasyon sıcaklığında (T_c) 4 °C düşüş, Avrami sabitinde ise 3,5-4 ten 2' ye düşüş olduğu belirtilmiştir.

Zhang ve ark. (2012), matris olarak iPP ve kütlece %0,1 – 0,5 arasında ÇA (ticari adı DHDBS) kullanarak beş farklı karışım hazırlamış ve iPP üzerindeki kristalizasyonunun etkilerini polarize ışık mikroskopu (PLM), TEM ve X- ışını difraktometresi (XRD) analiz yöntemleri ile incelenmiştir [8]. Çalışmada kütlece %0,3 ÇA kullanımı uniform sferülitleri ve sferülit çaplarını sağlarken, saf PP'ye kıyasla sferülit çaplarını azaltmıştır. Buna ek olarak daha yüksek kristalizasyon sıcaklığına, erime pikinde artışa, daha yüksek dağılma sıcaklığına ve ısıl stabiliteye neden olmuştur. DHDBS katkılı PP saf PP'ye oranla daha keskin erime piki ve erime sıcaklığındaki dar alana sahiptir. Araştırmacılar tarafından bu durum, ÇA katkısının daha homojen ve daha net bir eriyik oluşturması şeklinde açıklanmış ve %0,3 ÇA katkısı malzemelerde darbe mekavemeti, kopma uzaması, elastisite modülü gibi mekanik özelliklerde artışa neden olduğundan ideal ÇA miktarı olarak saptanmıştır.

Soinski ve ark. (2014), yüksek basınç altında iPP'nin γ kristalizasyonuna neden olan ÇA'ların etkilerini incelemiştir [9]. Sırası ile Hyperform HPN-20E (PP/H), poly(tetrafloroetilen) (PP/T) parçacıkları ve kalsiyum pimelat (PP/C) olmak üzere üç farklı ÇA kütlece %0,2 oranında katılmış ve atmosfer basıncı altında kristallendirilmiştir. Numuneler 200 MPa basınç altında 200 °C' de 2 dak. ile 4 saat arasında değişken sürelerde ya da 15 dak. 1,3 ile 300 MPa değişken basınç altında bekletilmiştir. Soğutma işlemi ardından numuneler ortam sıcaklığında bırakılmış ve DSC, XRD, PLM analiz yöntemleri kullanılarak kristalizasyon seviyesi ve kristal formu incelenmiştir. α -ÇA olarak kullanılan ajanın iPP'nin yüksek basınç altında γ form kristalizasyonunu etkin olarak değiştirdiği, fakat β -ÇA olarak kullanılan ajanın ise zayıf değişimlere neden olduğu ifade edilmiştir.

Şekil 1.3’de 200 °C’de 200 MPa altında çekirdekletiricilerin PP morfolojisi üzerindeki etkileri gösterilmiştir. Şekilde 2. ve 15. dakikalar da genel olarak yapıların oldukça benzer olduğu, fakat saf PP sferülitlerinin PP/C, PP/T ve PP/H’ dan daha büyük olduğu görülmektedir [9]. Araştırmacılar 4 saat sonra PP ve PP/C ise sferülit boyutlarında artış olduğu ve daha homojen dağılım göstermesine rağmen daha kaba görüldüğünü ifade etmişlerdir. Benzer şekilde PP ve PP/C’nin kristallenmesi için gereken sürenin PP/T ve PP/H’ dan daha uzun olduğu belirtilmiştir. Çalışmada PP/H yapısındaki sferülitlerin, PP/T yapısındaki sferülitlerden belirgin bir şekilde daha küçük olduğuda belirtilmektedir.

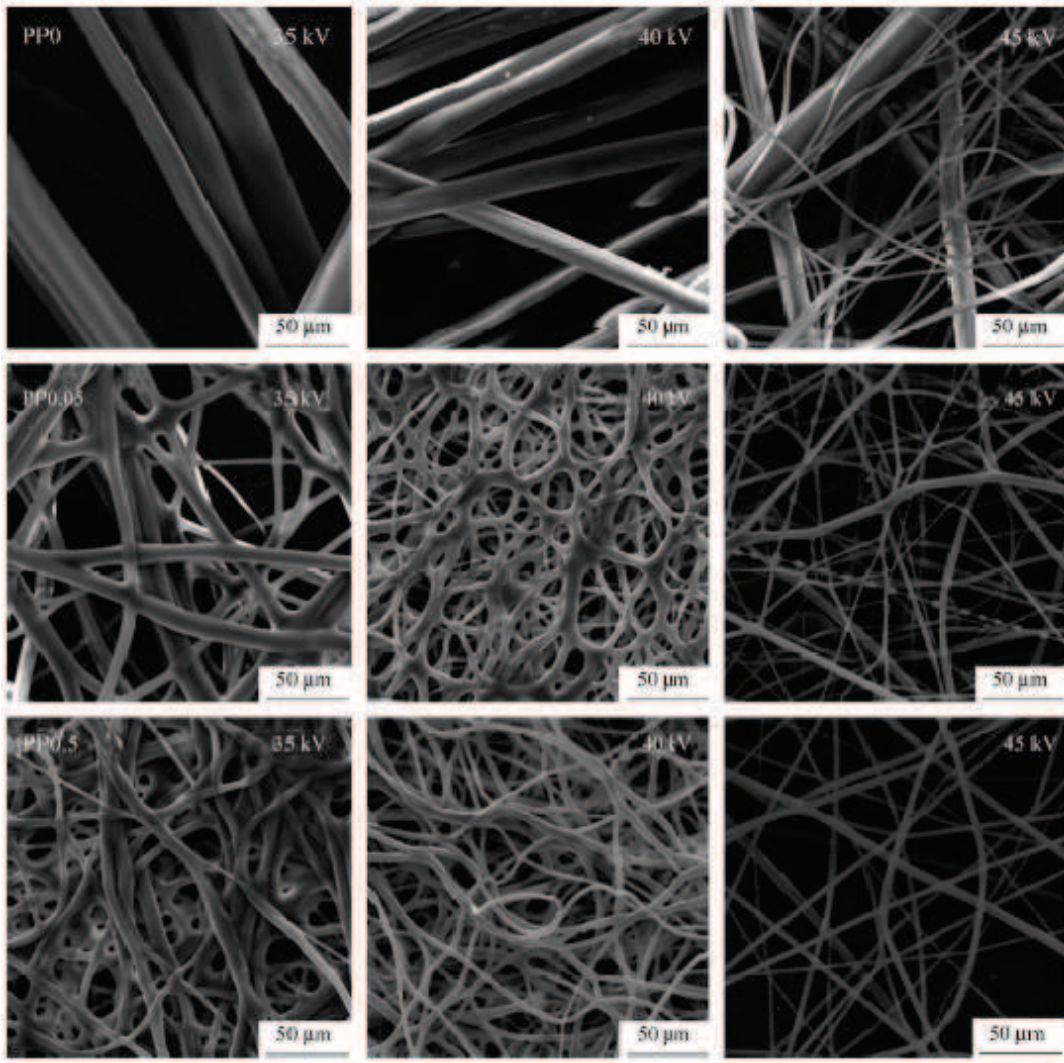


Şekil 1.3 : 200 °C ve 200 MPa altında çekilmiş PP, PP/H, PP/T ve PP/C’nin PLM mikroskobu görüntüsü [9].

Kučerová (2008) tarafından ÇA'ların polimerlerin nihai ürün özelliklerine etkilerini ve yarı kristalin polimerlerin kristalizasyon kinetiği üzerindeki etkilerini incelemiştir [10]. Çalışmada; ÇA/PP karışımların saf PP'ye göre daha yüksek darbe mukavemetine sahip olduğu, ancak ÇA/PP karışımında kritik ÇA miktarı aşıldığında darbe mukavemeti değerlerinde azalma olduğu ifade edilmiştir. ÇA olarak kullanılan katkıların berraklaştırıcı olarak da etki yaptığı, ancak çalışmada kullanılan berraklaştırıcıların çekirdek oluşumu üzerinde olumlu bir etkisinin olmadığı ifade edilmiştir. Araştırmacılar tarafından kullanılan berraklaştırıcı ajan ile ambalaj endüstrisinin PP'den beklediği berraklık seviyesine ulaşabileceği, yanı sıra ÇA kullanımı ile de kristalizasyon hızında önemli derecede artış ve proses süresinde düşüş olacağı belirtilmiştir.

Cao ve ark. (2014), iPP ve ÇA komponentlerinden ağ yapıda membran üretmişlerdir [11]. Araştırmacılar elde ettikleri membranların çekme özellikleri, morfolojileri ve kristalizasyon davranışlarını incelemiştir. Membran üretimi için gerekli olan karışım ağırlıkça %0,05, %0,5 ve %1 ÇA kullanılarak tek vidalı ekstrüzyonda hazırlanmıştır. Elektrospun işlemi ile 35, 40 ve 45 kV üç farklı enerji seviyesinde Şekil 1.4' te gösterilen lif yapısında membran hazırlanmıştır. Araştırmada lif çaplarının, uygulanan voltaja ve kullanılan ÇA ajan miktarına bağlı olarak farklılık gösterdiği, 40 kV'lık enerji seviyesinde fiber çaplarının homojen ve liflerin sürekliliğinin daha verimli olduğunu belirtilmektedir. ÇA kullanımı iPP'nin viskozitesini olumlu yönde etkileyerek akışkanlığı arttırmıştır. Bu durum lif çaplarında yaklaşık üç, dört kat azalma ve çekme mukavemetinde artışa neden olmuştur.

Wang ve ark. (2015), α ve β ÇA'ların iPP'nin mekanik özellikleri, kristalin morfolojisi ve moleküler zincir gevşemeleri üzerindeki etkilerini incelemiştir [12]. Çalışmalarda matris olarak saf iPP, α -ÇA olarak dibenziliden sorbitol türevi, β -ÇA olarak ise pimelik asit ve kalsiyum stearat karışımı kullanılmıştır. Düşük konsantrasyonlarda ÇA karışımı kullanımında kristalizasyon üzerinde α kristalin yapının β kristalin yapıdan daha baskın olduğu, yüksek konsantrasyonlarda ise tersine bir etkinin meydana geldiği gözlemlenmiştir. Araştırmacılar α ve β kristalin yapıya sahip iPP oluşumunda önemli üç kritik faktörü; ÇA içeriği, konsantrasyonu ve ÇA karışımının hazırlanması olarak belirtilmiştir.

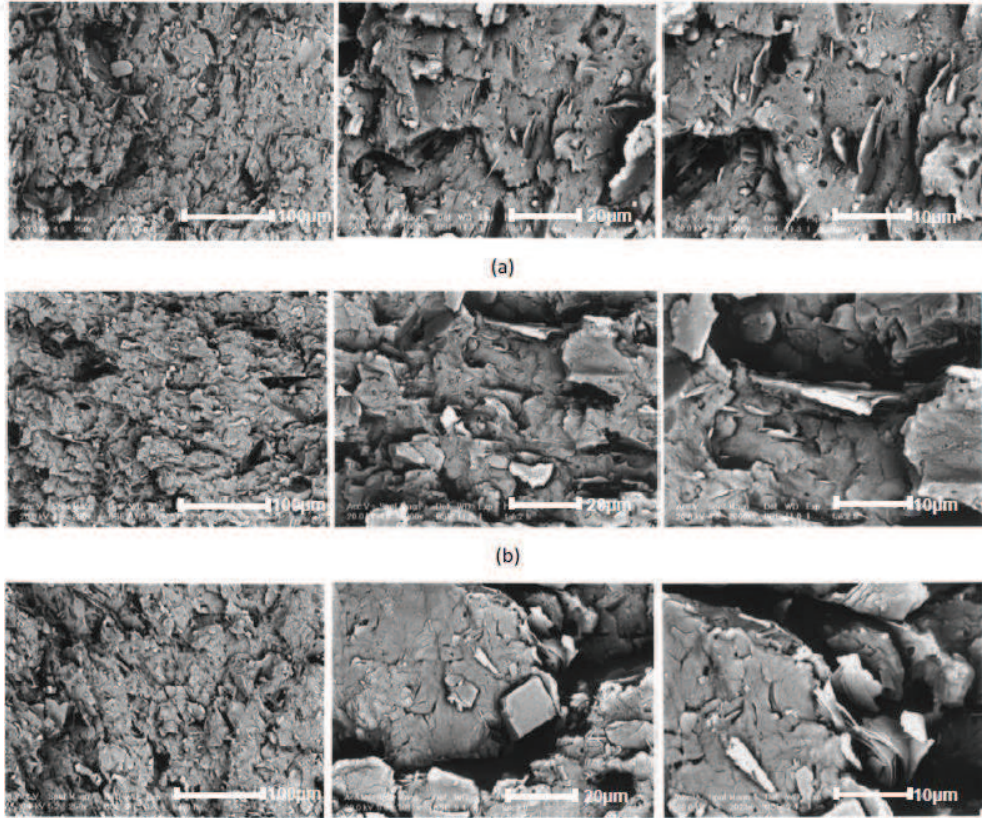


Şekil 1.4 : Eriyik elektrospining yöntemi ile WBG/iPP liflerinin farklı miktarda ve enerji seviyelerinde elde edilen SEM görüntüleri [11].

Simonke ve ark. (2016), 1000 ve 2000 ppm arasında farklı oranlarda üç farklı ÇA katkısının PP homopolimeri üzerindeki etkilerini incelemiştir [13]. Çalışma sonuçlarından çekirdekleştirici türü ve miktarının ÇA kullanım verimi üzerinde etkili olduğu görülmektedir. ÇA miktarı arttıkça parlaklığın arttığı, sodyum benzoatın ısı özellikleri iyileştirmede diğer ÇA'lardan daha etkin olduğu ifade edilmiştir. Araştırmacılar tarafından kristallenme miktarını belirleyen en önemli parametreler ÇA miktarı, türü olarak belirtilmiştir [13].

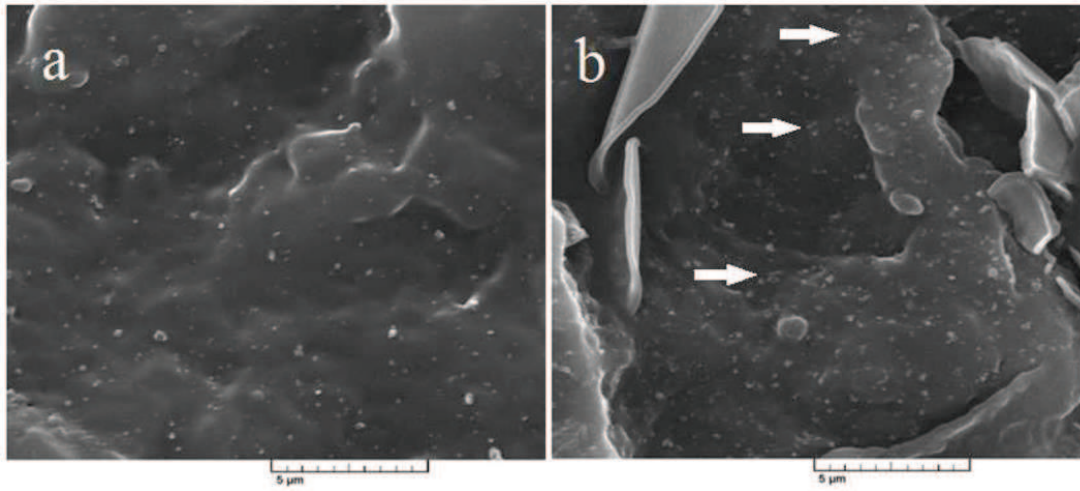
Bemantes ve ark. (2016), ÇA'ların Ziegler-Natta iPP'nin kristalizasyonu üzerindeki etkilerini incelemiştir [14]. Araştırmada matris olarak Ziegler-Natta iPP, ÇA olarak; karbon nanotüp (CNT), karbon nanolif (CNF), lityum benzoate (LiBe) ve sorbitol türevlerinden oluşan dört farklı katkı kullanılmıştır. Araştırmacılar tarafından kullanılan katkıların, α kristalin form oluşumuna katkı sağladığı, Tc sıcaklığına etki ettiği, kristallenme hızını ve kristal şeklini etkilediği ifade edilmiştir.

Ammar ve ark. (2017), talk kullanımının PP'nin mekanik ve ısıl özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmıştır [15]. Araştırmada matris olarak PP, ÇA olarak ise üç farklı parçacık boyutunda ve kütkece % 30 talk kullanılmıştır. Şekil 1.5'de SEM görüntüleri verilen PP/talk karışımında, küçük boyutlardaki talk parçacıklarının (Şekil 1.5 a), matris - takviye edici malzeme arasındaki spesifik yüzey alanını artırarak PP matrisi ile talk uyumun daha etkin olmasına yol açtığı araştırmacılar tarafından belirtilmiştir. Talk kullanımı ile PP'nin kristalizasyon sıcaklığında artış ve kristalizasyon süresinde düşüş meydana gelmesi, aşınma direncini artırması araştırmacılarda talkın iyi bir ÇA olduğu yönünde kanıya varmalarına neden olmuştur. Talk tabakalarının PP matris içerisindeki yönelmeleri incelendiğinde, enjeksiyon akışı yönünde ve uniform olarak dağıldığı görülmektedir.



Şekil 1.5 : a) PP/talk1, b) PP/talk2, c) PP/talk3 kompozitlerinin SEM görüntüsü [15].

Shelesh ve ark. (2012), araştırmalarında matris olarak PP ve A olarak nano boyutta kalsiyum karbonat parçacıkları ile oluşturulan kompozitin mekanik ve çekme özelliklerini incelemiştir [2]. PP matris içerisinde ağırlıkça % 0.005 maleik anhidrit graft PP (PP-g-MAH) kullanılarak nano-CaCO₃, daha etkin bir arayüzey ve homojen bir dağılım elde edilmiştir. Kütlece %5 ila %15 arası nano- CaCO₃ kullanımı kompozitin MFI değerini %77, darbe mukavemetini %107 oranında arttırmış, Şekil 1.6' da görüldüğü gibi farklı mikroyapılar oluşturmuş ve kalıplama süresinde önemli oranda düşüş meydana getirmiştir.

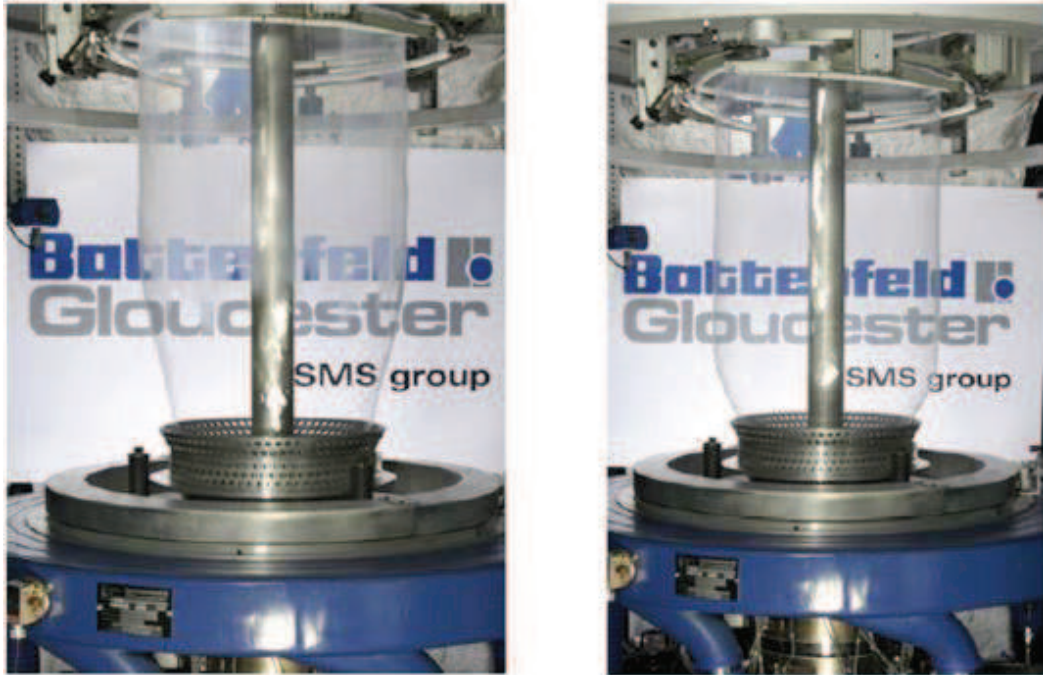


Şekil 1.6 : PP/ nano-CaCO₃'n a) kütlece % 5 b) kütlece % 15 nano-CaCO₃ içeren karşımın morfolojik görüntüsü [2].

Zhang ve ark. (2017), yaptıkları çalışmada matris olarak iPP, A olarak ise aromatik heterosiklik fosfat tuzu (NA-21) kullanarak, A'nın iPP' nin kristalizasyonuna olan etkisi incelenmiştir [16]. NA-21 kullanımının kristallenme sıcaklığında artışa neden olduğu, kristalizasyon süresini kısalttığı, kristalizasyon hızını arttırdığı, kalıplama süresini kısalttığı ve Tc' si daha yüksek ürünlerin üretilebileceği araştırmacılar tarafından belirtilmiştir.

Cui ve ark. (2017), α -A' nın, PP ve cam elyafdan (GF) oluşan kompozitler üzerindeki etkilerini incelemiştir [17]. Araştırmacılar PP/GF kompozitleri için ideal α -A oranının kütlece %0,2 olduğu, α -A' nın çekme mukavemeti, tokluk, erime ve kristallenme sıcaklığı üzerinde etkili olduğunu belirtmiştir. Çalışma sonuçlarından, A ve GF kullanımının, kompozitin kullanım sıcaklığını, kristallenme sıcaklığını arttırdığı, çevrim süresini kısalttığı, kompozitin mukavemet ve ısıl dayanımını olumlu yönde etkilediği görülmektedir.

Dotson (2011), tarafından yapılan çalışmada; altı farklı ticari ÇA kullanılarak lineer alçak yoğunluklu polietilen (LLDPE) ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) üzerindeki etkileri incelenmiştir [18]. Çalışmada ÇA' nın malzeme türüne ve kullanım miktarına bağlı olarak Tc sıcaklığı üzerinde farklı etkilere sahip olduğu görülmüştür. Araştırmacı tarafından ÇA' nın kristallenme sürelerini etkileyerek verimliliği farklılaştırdığı, LLDPE' de kristallenme süresini 10 kata kadar, HDPE' de ise iki kata kadar düşürdüğü ifade edilmiştir. Şekil 1.7'de araştırmacının kontrol numunesi LLDPE ve LLDPE/N-1 numunelerinin ambalaj üretimi sırasında donma çizgisi üzerindeki etkisini gösterdiği resim verilmiştir. Araştırmada LLDPE ile birlikte kullanılan ÇA ajanı, Tc ve kristallenme yarı zamanında % 5 -20 arasında azaltarak, eriyik LLDPE'nin daha erken katılaşması ile daha kısa sürede film üretimi gerçekleştirileceği araştırmacı tarafından belirtilmektedir. Bu durum üretim süresinde düşüşe ve polimer filmin soğutulması için daha az enerji kullanımına neden olacağından ürün maliyetlerini de düşürecektir. Benzer şekilde ÇA kullanımı LLDPE malzemelerin berraklığını artırarak daha transparan ürünler elde edilmesine imkan sağlayacaktır. Araştırmacı, esnek ambalaj sektöründeki ürünlerden beklenen en önemli özellikler arasında su buharı geçirgenliği ve oksijen geçirgenliğinin düşük olmasının geldiğini, ÇA kullanımı ile daha yüksek kristallığe, daha az oksijen ve su buharı geçirgenliğine sahip filmlerin üretilbileceğini belirtmiştir.



Şekil 1.7: LLDPE malzemelerde ÇA kullanımının etkisi a) Kontrol numunesi, b) LLDPE/N-1 donma çizgisi [18].

1.3 Hipotez

Literatür incelemelerinde ÇA olarak üretilen katkıların kristalizasyon hızını [9,14,16], şeklini [3,4,6,8,14], kristalizasyon sıcaklığını [3,5,7,14], kristallenme oranı [3,8,16] vb. özellikleri etkileyerek malzemelerin mekanik ve ısıl özelliklerini geliştirdiği [3,4,5,8,11,18], çevrim süresini kısaltarak üretim miktarını arttıracığı ve üretim maliyetlerini azaltacağı [5,10,16,17] belirtilmiştir.

Genellikle yapılan çalışmalarda; ÇA olarak kullanılan katkıların berraklaştırıcı etki yaptığı, ancak berraklaştırıcıların çekirdek oluşumu üzerinde bir etkisinin olmadığı ya da sınırlı etkiye sahip olduğu ifade edilmiştir [10,13,18]. Ancak bu görüşün aksine biz yaptığımız çalışmada ticari olarak kullanılan bazı şeffaflaştırıcıların da; ÇA gibi kristallenmeyi etkileyeceği, yalnızca berraklığın önemli olduğu ambalaj filmleri üretiminde değil, otomotiv, havacılık ya da diğer sektörler için üretilen daha kalın ürünlerde bile mekanik ve ısıl özellikleri önemli oranda arttıracığı ve üretim süresini etkileyeceğini ön görmekteyiz. Bu durumun ilgili sektörlere yönelik üretim yapan firmalar için maliyet avantajı sunacağı ve üretim miktarlarını arttıracığını da düşünmekteyiz. Çalışmalarımızdan elde ettiğimiz sonuçları diğer çalışmaların sonuçları ile karşılaştırarak hipotezimizi doğrulamaya çalışacağız.

2. PLASTİKLER VE ÇEKİRDEKLEŞTİRİCİLER

2.1 Plastikler

Üretim esnasında ısı ve basınç altında kolayca şekillendirilebilen ve belirli bir aşamada plastik kıvam alan polimerler, endüstride “plastikler” olarak adlandırılmaktadır [1]. Polimerler ucuz olması, kolay şekillendirilebilmesi, elektrik, ısı ve ses yalıtımında kullanılabilmesi, düşük yoğunluk ve yüksek korozyon direncine sahip olması, hijyen, şeffaflık ve nem almama gibi temel özelliklerinin yanında laboratuvar şartlarında istenilen mekanik özelliklerin kazandırılmasındaki sınırsızlık gibi nedenlerle günümüzde endüstride kullanımı yaygın bir malzeme türüdür [1].

Isı etkisiyle ergiyen doğrusal bir polimer yüksek sıcaklıklarda amorf yapıda ve polimer zincirlerinin yönelimi rastgeledir. Düşük sıcaklıklarda ise katı halde olan aynı polimer, soğutulduğunda ise kristallenme ve camsılaşma olmak üzere iki farklı mekanizma ile katılaşmaktadır. Polimerin türü, kullanım alanı, polimer malzemenin beklenen özelliklere bağlı olarak bazı durumlarda kristal erime sıcaklığı, bazı durumlarda ise camsı geçiş sıcaklığı önemli olmaktadır.

Endüstride polimerler için kullanılan çok farklı sınıflandırma yöntemi mevcuttur. Ancak en yaygın kullanılan sınıflandırma yöntemi; 1- Isı karşısında gösterdikleri dirence göre, 2- Zincir yapısının geometrik şekline göre yapılan sınıflandırmadır. Endüstride yaygın kullanılan sınıflandırmaların tamamını yansıtmamakla birlikte ısı karşısında gösterdikleri dirence ve zincir yapısının geometrik şekline göre yapılan sınıflandırma Şekil 2.1’de verilmiştir.

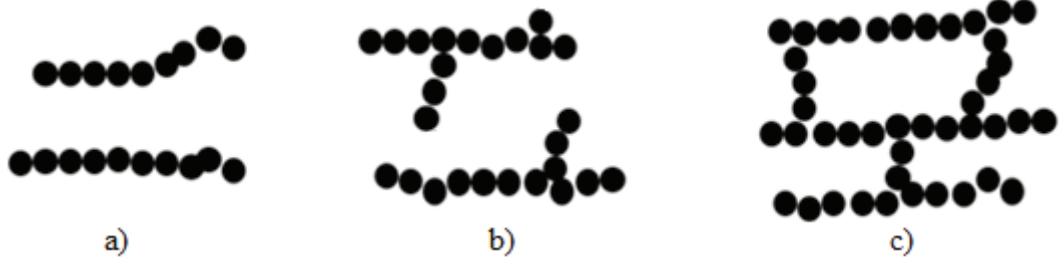


Şekil 2.1 : Polimerlerin sınıflandırılması [1].

2.1.1 Isı Karşısında Gösterilen Davranışa Göre Plastiklerin Sınıflandırılması

Plastikler ısı karşısında gösterdikleri dirence göre termoset ve termoplastik polimerler olarak Şekil 2.1’de gösterildiği gibi sınıflandırılmaktadır. Endüstride kullanılan plastiklerin %90’ ını oluşturan termoplastikler, ısıtıldıklarında yumuşar, soğutulduklarında ise sertleşerek şekillerini korurlar. Kalıplama esnasında kimyasal değişime uğramadıkları için tekrar tekrar ısıtılarak özelliklerinde önemli bir değişiklik olmadan defalarca kullanılabilen (geri dönüştürülebilir) malzemelerdir. Şekil 2.2’de gösterildiği gibi termoplastik polimerlerin molekül yapısı doğrusal veya dallanmış olmak üzere iki şekildedir. Polietilen tereftalat (PET), polipropilen (PP), polietilen (PE), polivinilklorür (PVC), akrilonitril bütadien stiren (ABS), polimetil metakrilat (PMMA) endüstride yaygın olarak kullanılan termoplastik malzemelerdir.

Termoset polimerler, katılaşma sırasında kimyasal değişime uğradıkları için tekrar ısıtıldıklarında degrade olurlar (geri dönüştürülemezler) ve tekrar kullanılamazlar. Termoset malzemeler çapraz bağ yapısına sahiptirler. Katılaşma sonrası yapıdaki çapraz bağların etkisi ile ısı dayanımı yüksek, gevrek yapılı ürünler elde edilmektedir. Termoset türü bazı plastikler torna ve frezeleme işlemleri (talaşlı imalat) ile şekillendirilebilmektedir. Fenol formaldehit, epoksi, doymamış poliester, üre formaldehit reçineleri termoset plastiklere örnek olarak verilebilir. Şekil 2.2’te termoset ve termoplastiklerin zincir dizilimi şematik olarak gösterilmiştir.



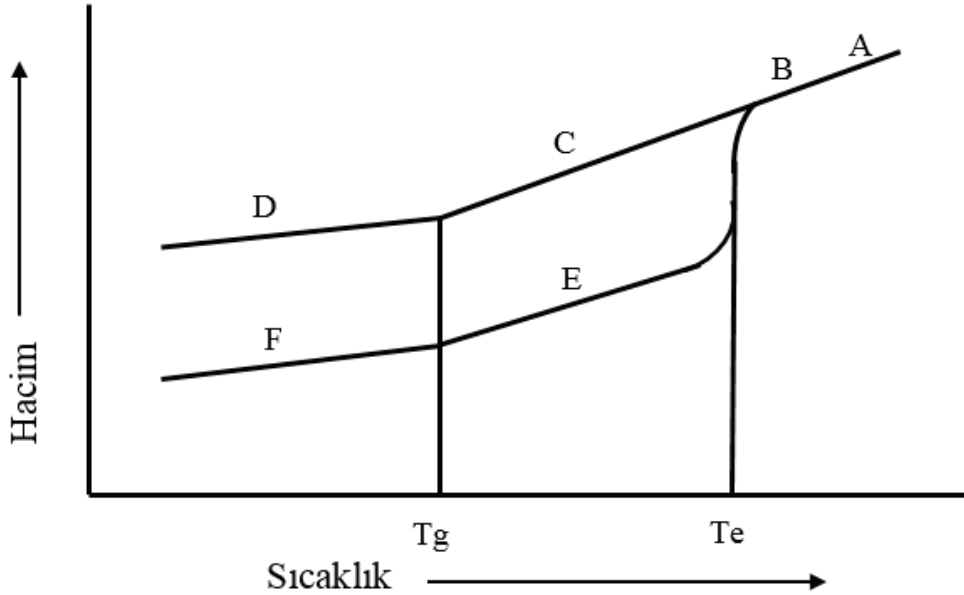
Şekil 2.2 : Termoplastik ve termosetlerin zincir yapısının şematik resmi, a) Doğrusal zincir yapılı termoplastik, b) Dallanmış zincir yapılı termoplastik, c) Çapraz bağlı termoset polimer [1].

2.1.2 Zincir Yapısının Geometrik Şekline Göre Plastiklerin Sınıflandırılması

Polimerler, zincirlerinin geometrik şekillerine göre amorf, yarı kristalin ve kristalin olarak üç farklı şekilde sınıflandırılmaktadırlar. Soğuma sırasında kristallenmeyen amorf polimerlerin zincirleri yapısal olarak düzgün bir geometrik şekilde bulunmazlar. Genel olarak amorf yapıdaki polimerler; zayıf kimyasal dirence, düşük yoğunluğa ve düşük ergime sıcaklığına sahiptirler. Darbe mukavemetleri iyi olmasına karşı çekme mukavemetleri düşüktür. Amorf polimerlere uygulanan çekme kuvveti ile polimer zincirleri çekme doğrultusunda bir yönelme göstermektedir. Yönelme ile amorf polimerlerin çekme mukavemetleri artırılmaktadır. Amorf polimerler ısıl davranış olarak sadece moleküler hareketin başladığı sıcaklık olarak da bilinen camsı geçiş sıcaklığı (T_g) göstermektedir [31]. T_g sıcaklığında polimerlerin yoğunluğu azalmakla birlikte, molekül segmentleride birbirinden uzaklaşmaktadır [1]. T_g değeri altında malzeme kırılmandır. T_g sıcaklığı üzerinde ise, malzemeyi kırmadan bükme ve üzerine belirli miktarda kuvvet uygulayarak şekillendirmek mümkündür [1].

Kristalin polimerler, molekül zincirleri geometrik olarak düzene girmiş, kristal yapı oluşturmuş polimerlerdir. Amorf yapı esnek ve yumuşak iken kristal yapı sert ve rijittir. Kristalin polimerlerin çekme mukavemetleri ve kimyasallara karşı dayanımları yüksektir. Yüksek ergime sıcaklığı (T_m) göstermektedirler [31].

Polimerlerde kristalin bölgelerin birbirleri ile aynı olmaması sonucu kesin bir ergime sıcaklığı göstermek yerine belirli bir sıcaklık aralığında ergimekteirler. T_m sıcaklığı polimerin kristalin yapıların miktarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir [19]. T_m sıcaklığı üzerinde malzeme sıvı hale geçmektedir [32]. Kalıptaki çekme miktarları kristallik yüzdesine bağlı olarak artmaktadır. Kristalin polimerlerin kullanım sıcaklıkları, T_g ve T_m sıcaklıkları arasında olmaktadır [1]. Şekil 2.3'te düzgün molekül yapısına sahip polimerlerin hacim – sıcaklık davranışı gösterilmektedir. D ve F bölgeleri T_g değerinin altında kalan kısımları temsil etmektedir. Bu bölgelerde zincirler moleküler boyutta hareket edememesinden dolayı kırılğan, sert bir yapıya sahiptirler. Üzerlerine uygulanan gerilimi absorbe edemez ve gerilim birikmesinden dolayı kırılma göstermektedirler. T_g ve T_m arasında kalan C ve E bölgelerinde, yarı kristalin yapıya sahip polimerler sert ve kırılğanlık göstermektedir [1,19,31,32].



Şekil 2.3 : Kristalin ve yarı kristalin polimerlerin hacim – sıcaklık eğrileri. A – Sıvı bölgesi, B – Bir miktar esneklik gösteren bölge C - Kauçuksu bölge, D – Camsı bölge, E – Kauçuk, F – Camsı matris içerisindeki kristaller [32].

Yarı kristalin polimerler bu bölgelerde sünme mukavemetleri yüksek, esnek termoplastik yapıya sahiptirler [1,19]. Belirli seviyelerdeki gerilimlere dayanabilmektedirler. Amorf yapılı polimerler ise darbe mukavemeti yüksek, tok ve esnek, kauçuğumsu halledirler [31,32]. Amorf polimerler daha yüksek sıcaklıklarda zamksı hale geçmektedirler.

Kristalin polimerlerde T_m sıcaklığına ulaşıldığında ise kristalin bölgeler yavaş yavaş çözünüp açılmaya başlamaktadır. B bölgesinde yapı içerisindeki bazı kristalin bölgeler açılmıştır. Yapı içerisinde çözülmüş kristal bölgeler ile birlikte zincir çözünmeleri gerçekleşmemiş kristalin bölgeler bulunmaktadır. A bölgesinde yarı kristalin ve kristalin yapıları polimerlerin kristalin bölgeleri tamamen açılmış ve sıvı hale geçmiştir.

Polimerlerin kristalin ya da amorf yapıda olmaları, zincirlerin geometrik olarak alacağı şekle bağlıdır. Yapısal olarak hem kristalin hem de amorf bölgelere sahip olan polimerler, yarı kristalin polimerler olarak adlandırılmaktadır. Amorf ve kristalin bölgelerin göstermiş olduğu termal davranışların (T_m , T_g) her ikisini birden göstermektedir. Kristalin bölgeler amorf bölgeleri birbirlerine bağlayan çapraz bağ görevi görmektedir.

Kristalin bölgeler ısı ve mekanik dayanım, amorf bölgeler ise yarı kristalin polimerlere tokluk ve süneklilik sağlamaktadır. Yarı kristalin polimerlerin yapılarının şematik olarak açıklanamabilmesi için genellikle şekil 2.4'te gösterilen "saçaklı misel" modeli kullanılmaktadır.



Şekil 2.4 : Saçaklı misel modeli [32].

2.2 Polipropilen (PP)

PP, 1954 yılında Ziegler ve Natta adındaki bilim adamları tarafından bulunan, yarı kristalin yapılı termoplastik polimerdir [20]. Endüstride fiyat/performans oranının çok iyi olmasında dolayı yaygın olarak kullanılan termoplastiklerin başında gelmektedir [1]. PP ucuz, tok, yorulma dayanımı yüksek, geri dönüştürülebilir, kolay proses edilebilir, nem absorpsiyon direnci yüksek ve kimyasallara karşı dirençli olmasına rağmen düşük sıcaklıklarda düşük darbe dayanımı, düşük sertlik ve çentik hassasiyetine sahiptir [2,7,8,13].

PP yarı şeffaf beyaz katı bir malzeme olup, T_m değeri 168-170 °C, yoğunluğu 0,90-0,91 g/cm³ ve T_c değeri 130-135 °C olan 121 °C gibi yüksek sıcaklıklarda uzun süre kullanıma uygun yarı kristalin bir termoplastiktir [16,20,22]. Ayrıca diğer polimerler ile karşılaştırıldığında renklendirilmesi zordur ve ultraviyole ışıklardan (UV) etkilenirler [16,20,22]. PP ağır yanan, toksik bileşen içermeyen bir polimer olmasının yanı sıra gıda tüzüğüne uygunlu ile dikkat çekmiştir [23]. Endüstride yaygın olarak kullanılan enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyon, vakum kalıplama, şişirme ile kalıplama, pultrüzyon gibi polimer işleme yöntemlerinin hemen hemen hepsinde PP kolaylıkla işlenebilmektedir [16,20,22].

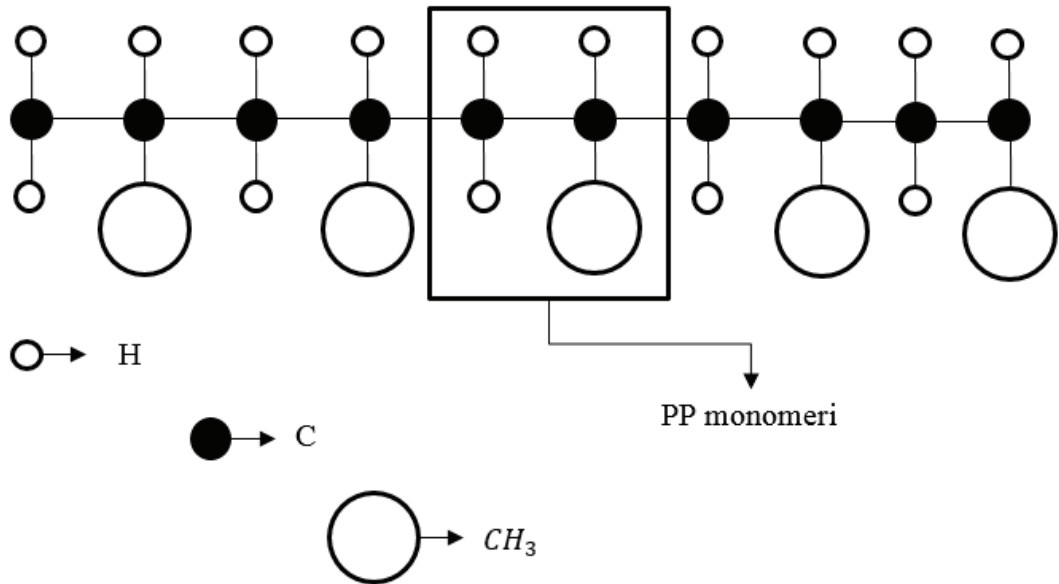
Yapısındaki amorf bölgeler PP' ye tokluk, darbe mukavemeti, şeffaflık gibi özellikler kazandırmaktadır. Kristal bölgeler, fiziksel ve kimyasal mukavemet, aşınma direnci, yorulma dayanımı, yüksek sıcaklıklara dayanım gibi ısı ve mekanik özelliklere katkıda bulunmaktadır.

PP'den elde edilen ürünlerin görsel olarak özellikleri kristalliğe bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Kristallerin boyutu, görünür dalga boyutunun altında ise transparan ürünler, üzerinde ise şeffaf olmayan ürünler üretilmektedir [14]. PP yarı kristalin yapıda olması fiziksel, mekanik ve optik özellikleri doğrudan etkileyen molekül ağırlığı dağılımı, moleküler yapı, kristalizasyon derecesi ve morfolojinin kontrolüne imkan sağlamaktadır [7,13]. Morfolojinin kontrolü ile spesifik kullanım alanı ve ürünlerin oluşumuna imkan sağlamaktadır [7,13].

Mekanik ve fiziksel özelliklerinin iyi olması endüstride otomotiv iç ve dış parçaları (tampon, gösterge paneli, kapı panelleri, kelepçeler, su depoları, havalandırma panelleri), filtreler, evsel eşyalar (mutfak araç ve gereçleri), gıda saklama kapları, jeotekstil uygulamaları, elektrik ve lamba anahtarları, medikal malzemeler, kamuflaj teknolojisi, halı, tek kullanımlık poşetler, medical şırıngalar ve şişeler, oyuncaklar, dış cephe kaplama panelleri vb. ürünlerde kullanımına imkan sağlamaktadır [14,15,19,23].

PP geniş uygulama alanına sahip olmasına rağmen Tg değerinin altındaki sıcaklıklarda düşük tokluğa sahip olmasından dolayı kullanım alanları, Tg değerine bağlı olarak sınırlanmaktadır [6]. PP nihai üründen beklenen özellikleri karşılayamadığında yapısına katılan bazı katkıları (kalsiyum karbonat, talk, mika, cam ve karbon elyaf, nano boyuttaki katkıları) ile tokluk, sertlik ve çizilme direnci gibi özellikleri geliştirilebilmektedir [6,2].

Şekil 2.5'te PP'nin zincir yapısının gösterildiği şematik gösterim yer almaktadır [1]. Şekildende görülebileceği gibi yapısında asılı metil grup bulunmaktadır. PP apolar yapıya sahip bir polimerdir. Asılı metil gruplarının polimer zinciri üzerindeki yerleşmelerine bağlı olarak izotaktik, sindiyotaktik ve ataktik olmak üzere üç farklı kristalin yapıda PP bulunmaktadır [20,12].



Şekil 2.5 : İzotaktik PP zincir yapısı [1].

Ataktik PP, polimer zincileri üzerindeki metil gruplarının gelişi güzel olarak yerleşmesi ile oluşmaktadır. Az sayıda kristalin bölgelere ve düşük molekül ağırlığına sahip yapışkan, bir termoplastik polimerdir. Çizelge 2.1’de ataktik PP’nin özellikleri yer almaktadır [24]. Çizelgeden de görülebileceği gibi sertlik değeri düşük ve yumuşaktır. Düşük darbe mukavemeti ve yüksek gaz geçirgenliğine sahiptir. Göstermiş olduğu iyi yapışma özelliği sayesinde yapıştırıcı üretiminde ve asfalt yapımında katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [20].

Çizelge 2.1 : Ataktik PP’ nin özellikleri [24].

Özellik	Birim	Koşullar	Değer
Yoğunluk	g/cm^3	Mw/Mn=3,3	0,8606
Isıl genleşme katsayısı	K^{-1}	80-120 °C	$(6.1 - 9.3) \times 10^{-4}$
Tg	K	Mw=23,300	268
Uzama mukavemeti	MPa	Mw=29,000	1
Eriyik viskozitesi	Pa.s	ASTM D-3236, 190 °C	1425
Sertlik	dmm	ASTM D-5	5

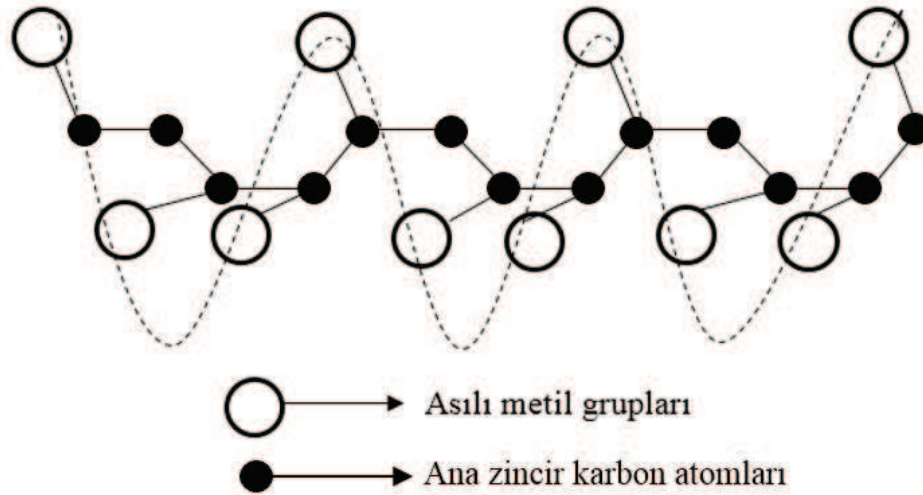
Sindiyotaktik yapı, zincirler üzerindeki metil grupları çapraz eksenli ya da alt ve üst eksenlerde yer almaları ile oluşmaktadır. Farklı konumlarda yer alan metil grupları kristallenmeyi güçleştirmektedir. Sindiyotaktik PP, düşük kristalizasyon derecesine ve Tm değerine (130 °C) sahiptir [14]. Çizelge 2.2’de sindiyotaktik PP’nin özellikleri yer almaktadır. Genel olarak yavaş kristallenen, ışığı geçiren (transparan) yapıya sahiptir. [14].

Çizelge 2.2 : Sindiyotaktik PP’nin özellikleri [24].

Özellik	Birim	Koşullar	Değer
Yoğunluk	g/cm^3	25 °C deneysel numune	0,8606
Akma sınırındaki uzama gerilmesi	%	Homopolimer	$(6.1 - 9.3) \times 10^{-4}$
Kopma anındaki uzama gerilmesi	%	Homopolimer	268
Teta sıcaklığı	K	Mw = 11,700, sikloheksan	1
Te	K	rrr = %72	392

İzotaktik PP (iPP); ucuz, geri dönüşümlü, mekanik özelliklerin iyi, diğer yapılardaki PP' lere oranla daha kolay proses edilebilmesi ve düşük yoğunluğa sahip olması izotaktik PP' yi en yaygın kullanılan PP türü yapmaktadır [7,13]. Fakat düşük sferülit boyutu, düşük çekirdek yoğunluğu, düşük sıcaklıkta çentik hassasiyeti, matlık ve düşük sıcaklıkta çentik hassasiyetine sahiptir [16]. İzotaktik yapı polimerlerde kristal oluşumuna olanak sağlayan bir yapı çeşididir ve izotaktik yapıdaki PP'ler diğer formdaki PP'ler ile karşılaştırıldığında yüksek kristalizasyon göstermektedir [21]. Çizelge 2.3'de iPP'nin bazı özellikleri ataktik PP ile karşılaştırılmıştır [16,20,22]. iPP'nin mekanik ve optik özellikleri kristallerin büyüklük ve sayısına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir [7,13].

iPP alfa (α), beta (β) ve gama (γ) olmak üzere 3 farklı kristal yapıda kristalize olmaktadır [9,12,3,11]. α kristal yapılı iPP, monoklinik birim hücrelerin α helisleri oluşturacak şekilde ana polimer zincirine bağlanmalarıyla oluşmaktadır [20]. Şekil 2.6'da α kristalin yapıdaki PP'nin molekül şekli gösterilmiştir. α faz termodinamik olarak stabildir [14, 25]. Ayrıca α faz iri sferülit çapına sahip ve kırılğan bir yapıdadır [11]. Yaygın kullanım alanına sahip α isotaktik PP, çekirdekleştirici ajanlar ile kristalizasyon derecesi, sertlik, akma mukavemeti özellikleri önemli ölçüde geliştirilebilmektedir [12]. Ayrıca polimorfik yapısı içerisinde α faz daha yüksek oranda ise optik özelliklerin (transparanlık) daha iyi olduğu gözlenmiştir [25].



Şekil 2.6 : Alfa kristalin PP'nin zincir yapısının şematik gösterimi [25].

β kristalin iPP, düşük kristalin yoğunluğuna ve düşük erime noktasına sahip α kristalin fazının 100 °C' de uzamaya maruz bırakılması ile zincirlerin paralel yığılmaları sonucu oluşmaktadır [20]. α kristalin forma kıyasla üstün darbe mukavemeti ve tokluk göstermesi, endüstride daha yaygın kullanılmasına neden olmaktadır [14,25,3,11]. Ayrıca β kristalin form α kristalin yapı ile karşılaştırıldığında ısıl bozunma sıcaklığı daha yüksektir [3,11]. β kristalin form, nihai ürün üzerinde yırtılma ve çatlak mukavemetini arttırdığı gözlenmiştir. [12].

γ kristalin yapı aynı anda 2 yönlü, çapraz kristalliğin oluşmasıdır [20]. Diğer kristalin formdaki iPP'lerden daha düzenli yapıya sahiptir [20]. γ kristalin yapı PP'nin sahip olduğu daha yüksek modül ve yüksek akma gerilimi, akış stresi, mekanik özellikler, plastik deformasyon mekanizması α kristalin PP'den iyidir [14].

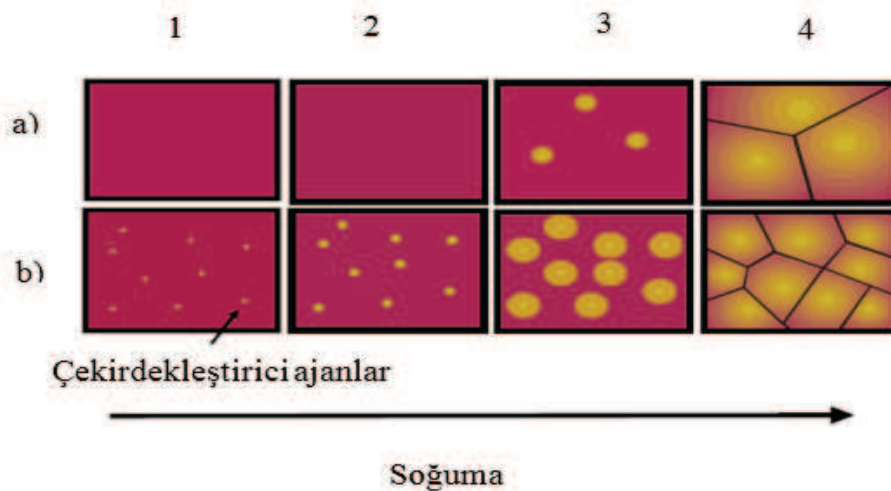
Çizelge 2.3 : İzotaktik PP ve ataktik PP' nin bazı özelliklerinin karşılaştırılması [22].

Özellik	İzotaktik PP	Ataktik PP
Yüzey Görünümü	Beyaz toz, Tg' ye yakın sıcaklıklarda ezildiğinde esnektir	Tg üzerindeki sıcaklıklarda lastik benzeridir
X-Ray	130 °C altındaki sıcaklıklarda kristal haledir	Amorf lineer polimere mahsus ışıltı vardır
Polarize Kıızıl Ötesi Işımlar	Fark edilebilir iki renklilik gösterir (Dichroism)	İki renklilik göstermez
Sıcaklık Analizi	Tg 170 °C civarındadır.	100 °C altında bir sıcaklıkta yumuşar ve erir
Yoğunluk	Yüksek	Düşük
Gerilme Dayanımı	Molekül ağırlığı ve oryantasyon arttıkça artar	Düşük

2.3 Çekirdekletiriciler

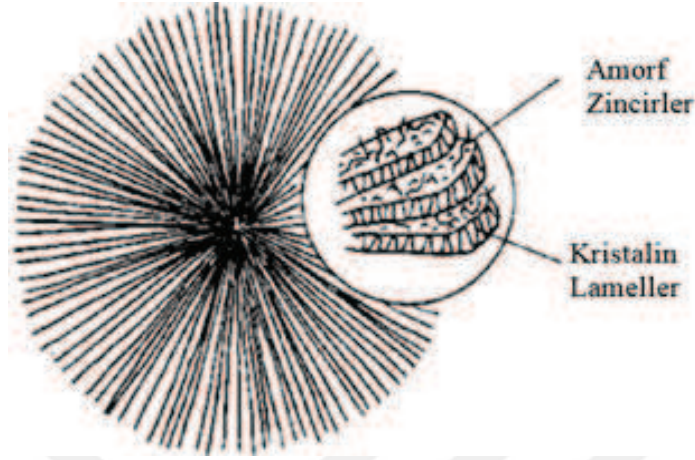
Çekirdekletiriciler, kristalizasyon kinetiğini etkileyen kristal bölgelerin oluşum hızını arttıran malzemelere verilen genel isimdir [14]. Diğer bir deyiş ile kristalizasyonun başladığı temel yapı olarak davranan malzeme grubudur [7,13]. ÇA'lar kristallerin erken oluşmasını, sferülit çaplarında azalmayı [8,16] ve kristalizasyon derecesinde [4] artışa neden olmaktadır. ÇA verimi genellikle; parçacık boyutuna, kimyasal ve morfolojik özelliklerine, polimer matrisi içerisinde göstermiş olduğu davranış ve dağılıma bağlıdır [7,13]. Yarı kristalin polimerlerin mekanik, ısıl ve optik özellikleri kristal bölgelerin büyüklüğü ve sayısı ile doğrudan ilişkilidir [25]. ÇA ile yarı kristalin polimerlerin kristalizasyon prosesi ve kristal morfolojisi kontrol altına alınmaktadır [8,7,13,10,25]. Becks ve Binsbergen, PP çekirdekletiricilerin bulunmasında öncülük eden iki bilim insanı olarak tarihe geçmiştir [9].

Kristalizasyon homojen ve heterojen kristalizasyon olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır [17,10,18]. Homojen kristalizasyon: proses sırasında soğuma aşaması ile başlayıp kristallerin büyümesi ile son bulan ve dışardan bir etki olmaksızın malzeme doğası gereği oluşan kristallenmedir. Heterojen kristalizasyon ise polimer içerisine katılan ÇA'ların kristalizasyona başlama noktası olarak davranış gösterdiği kristalizasyondur. Kristalizasyon ÇA etrafında başlar, polimer zincirleri bu ajanlar etrafında yönelmesi ile kristal büyümesi başlamaktadır [17]. Kristalizasyon prosesi çekirdeklenme ve ardından kristal büyümesi şeklinde iki basamakta oluşmaktadır [17]. Şekil 2.7'de homojen ve heterojen kristalizasyon şematik olarak gösterilmiştir [18].



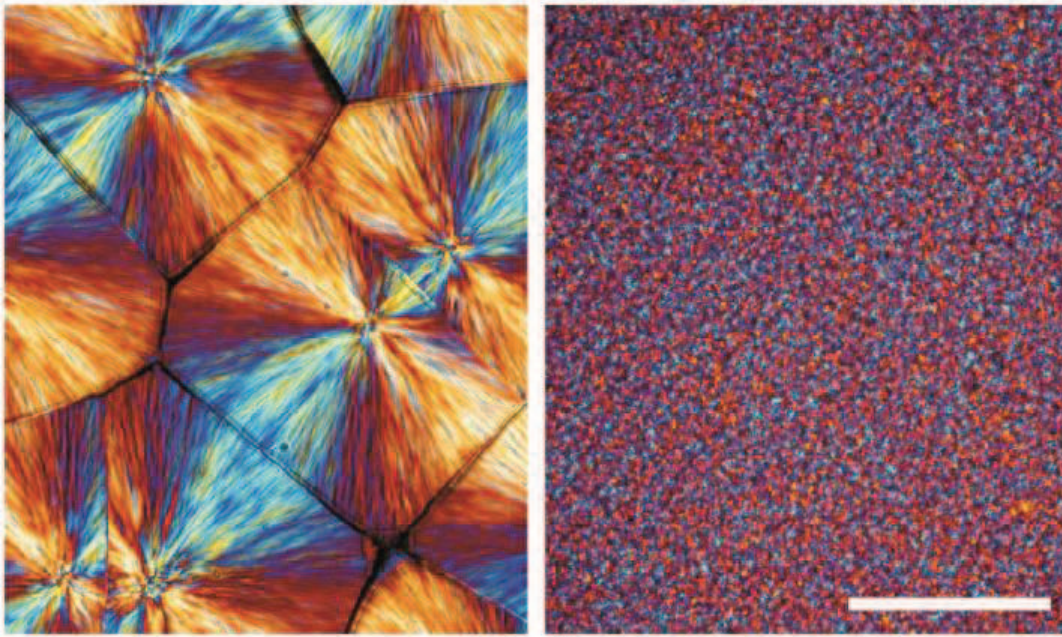
Şekil 2.7 : a) Homojen kristalizasyon b) heterojen kristalizasyon, 1. polimer eriyiği 2. kristalizasyonun olmadığı durum 3. kısmi kristalizasyon 4. tamamen kristalize [18].

Yarı kristal yapıdaki polimerler eriyik halden katı hale geçişi sırasında kristalizasyon, çekirdek oluşumu ve polimer zincirlerinin çekirdekler etrafında yönlenecek sferülit meydana getirmesi ile kristalizasyon başlamış olmaktadır [17,18]. Şekil 2.8’de sferülitler şematik olarak gösterilmiştir [26].



Şekil 2.8 : Sferülit [26].

Sferülitler bir diğer sferülitler ile çakışana kadar büyümekte ve birbiri ile çakışmasıyla sferülit büyümesi sonlanmaktadır [17,18,27]. Şekil 2.9’da ise optik mikroskop ile çekilmiş sferülit görüntüsü yer almaktadır [27]. Ayrıca ÇA’lar PP gibi polimorfik yapıya sahip yarı kristalin polimerin morfolojisini kontrol altına almakta kullanılarak, polimerin istenen faz (α , β , γ) üretilmesine imkan sağlamaktadır [10].



Şekil 2.9 : Optik mikroskop ile çekilmiş sferülitler [27].

Yukarıda da bahsedildiği gibi PP'nin temel mekanik ve ısı özelliklerini yarı kristalin bölgeler belirlemektedir [25]. ÇA kullanımı ile PP nihai ürünlerinden beklenen mekanik [11], ısı ve optik özellikler, kristallinite morfolojisi modifiye edilerek sağlanmaktadır. Endüstride genellikle talk [10], kalsit, silica [10], çeşitli lifler [20], sorbitol türevi [7,8] ve organik tuzlar [16] ÇA olarak kullanılmaktadır.

Ayrıca PP içerisine adipik asit, benzoik asit ya da metal tuzları katıldığında yüksek derecede ve daha düzenli kristal yapı gözlenmektedir [10]. Talk endüstriyel uygulamalarda düşük maliyetinin yanı sıra kolay proses edilebilme, boyanabilme vb. özelliklere katkı sağlaması daha fazla tercih edilmesine neden olmuştur [10,27]. PP'yi kısmen ÇA katarak kristal yoğunluğunu arttırmak mümkündür [18]. PE hızlı kristalenen yapıya sahip yarı kristalin termoplastik polimerdir. Çünkü kristalizasyon hızı yeterince düşüktür ve ÇA'ya etki etmesi için izin verir. Fakat Polietilen (PE), kristalizasyon hızı çok yüksek olmasından dolayı çoğu ajan PE matrisinde verimsizdir [18]. Hızlı kristallenme oluşturmamasından dolayı ÇA ajanları kristalizasyon derecesini arttırmaktan ziyade berraklaştırıcı olarak kullanılmaktadır [10].

ÇA kullanımı ile yüksek kristallenme sıcaklığı [16], düşük sferülit boyutu [23], mekanik özelliklerde (elastik modül, ekma noktası, çekme mukavemeti, darbe mukavemeti, çekme mukavemeti) [25] iyileşme gözlenmektedir.

Termoplastikler genellikle enjeksiyon, ekstrüzyon, şişirme ve vakumla kalıplama prosesleri işlenmektedir [25]. Endüstride enjeksiyonla kalıplama sağladığı avantajlar nedeniyle daha yaygın kullanıma sahiptir. PP'nin kristalin bölgelerindeki artışı [7,13,10], enjeksiyon kalıplama prosesinde, ürünün çevrim süresini kısaltmakta [16] ve ürün birim maliyetini düşürmektedir.

PP'ye katılan ÇA'lardan beklenen özellikler genellikle; a) ara yüzey serbest enerjisini düşürmesi b) T_m altında PP'de çözünmemesi c) T_m üzerinde dağılmadan çözünebilmesi d) uçucu olmaması, stabil ve çevreye duyarlı olması e) PP ile benzer kristalin yapıya sahip olmasıdır. Genel olarak PP'ye katılan ÇA'lar ile darbe ve çekme mukavemetlerinde artışa, çevre koşullarında ısı stabilizasyonunun artmasına ve berrak görünmesini sağlamaktadır [15,14,25].

Kristallenmeyi arttıran ajanların polimerlerin berraklığını arttırması sonucu endüstride berraklaştırıcı olarak adlandırılmalarına neden olmuştur [13,10,25]. Sferülitlerin tanecik boyutlarının, görünür ışık dalga boylarından küçük olması durumunda, nihai ürün şeffaf bir görünüm kazanmaktadır. PP sferülitler, kullanılan ajanlar ile görünür ışık dalga boyundan küçük olmakta ve şeffaf görünümde ürünler elde edilmesini sağlamaktadır. Berraklaştırıcı ajan olarak kullanılan ÇA'lar PP eriyiği içerisinde çözünürler ve çekirdekleştirici kullanılmamış ürünlere kıyasla 1 mikrondan küçük sferülit boyutuna sahip ürünler elde edilmektedir [10]. En yaygın kullanılan berraklaştırıcı olarak ÇA ise sorbitol asetallerdir [10]. Şekil 2.10'da berraklaştırıcı olarak kullanılan çekirdekleştiricinin polimerik filmin transparanlık üzerine etkileri gösterilmektedir [27].



Şekil 2.10 : ÇA kullanılarak berraklaştırılmış polimerik film [27].

Ambalaj endüstrisinde ÇA kullanımı sayesinde şişirme film oluşumunda donma noktası yüksekliği azaltılırken, son üründe daha berrak ve daha transparan bir görünüm elde edilmektedir [17,21]. Donma noktası yüksekliğindeki azalma ürünün proses süresini düşürürken, donma sıcaklığını ise yükseltir. Bu durum ürün maliyetlerinin azaltılmasına olumlu bir katkı sağlamaktadır. Genellikle polimerlere ağırlıkça %1 ve daha az oranlarda ÇA katılmaktadır [24]. Çekirdekleştirici verimi, çekirdek yoğunluğu ve kristalizasyon yarı zamanı ile Avrami eşitliği kullanılarak izotermal hesaplamalar tanımlanabilmektedir [25].

Son yıllarda karbon nano yapılar (CNT, CNF) ve GF, PP matriksi içerisinde ÇA olarak kullanılmaktadır [13,17]. Karbon nano yapıların sahip oldukları üstün özelliklerin yanısıra çekirdekleştirici etkisi ile PP, darbe mukavemetinde düşüş olmaksızın mekanik ve ısıl özelliklerde önemli ölçüde artışa neden olmaktadır [14].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Malzemeler

Çalışmalarda PP070G2M ticari kodlu (REPSOL, İspanya) PP ve çekirdekleştirici katkı olarak Aksoy firmasına ait 109311 ticari kodlu %90 PP ve %10 ÇA' dan oluşan katkı kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan PP'ye ait üreticinin verdiği teknik özellikler çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : PP'ye ait teknik özellikler.

Özellikler	Yöntem	Birim	Değer
MFI	ISO 1133	<i>g/10 dak</i>	12
Yoğunluk	ISO 1183	<i>g/cm³</i>	0.905
Esneklik Modülü	ISO 178	MPa	1550
Charpy Darbe Mukavemeti	ISO 180	<i>kJ/m²</i>	4
Kopma Noktasındaki Uzama	ISO 527	%	50
HDT	ISO 75/B	°C	85
Shore Sertlik	ISO 868	D skalası	68

Çalışma öncesi yapılan testlerde; PP' nin yoğunluğu 905 kg/m^3 , MFI değeri 12 g/10 dak. ve kopma noktası uzaması % 50, esneklik modülü 1550 MPa ve çentikli charpy darbe mukavemeti ise $2,5 \text{ kJ/m}^2$ olarak bulunmuştur. ÇA olarak Aksoy Plastik San. Tic. A.Ş.' ne ait 109311 kodlu ticari ürün kullanılmıştır.

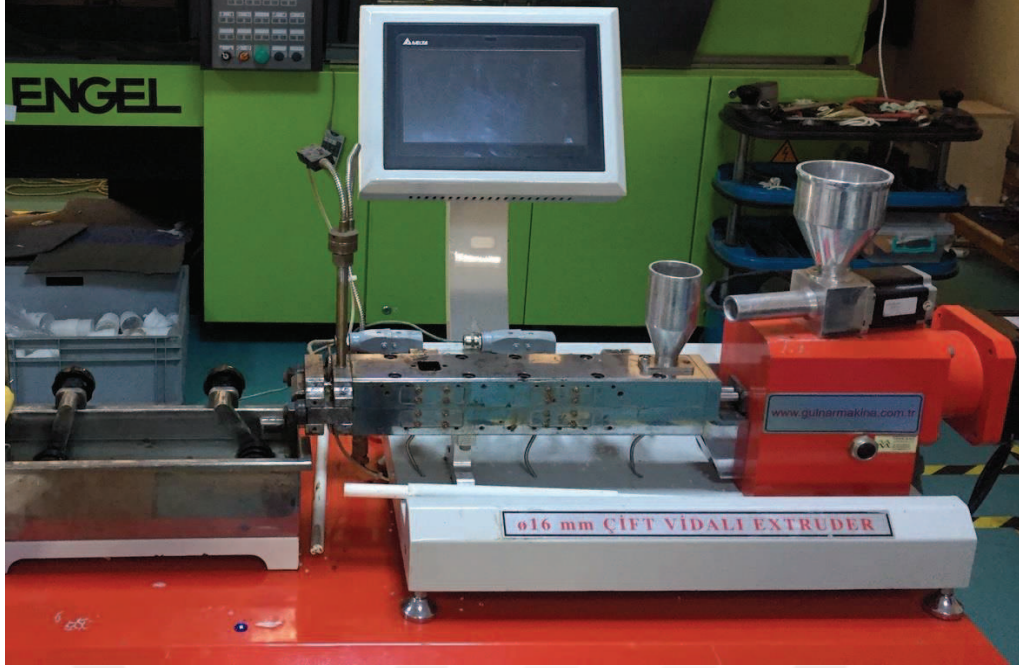
3.2 Numune Hazırlanması

Üretici tarafından ÇA' larla ilgili olarak hazırlanan malzeme teknik bilgi formu (TDS) formunda her bir mm kalınlık için maksimum %2 oranında ÇA katkısının kullanılması önerilmektedir. Yapılan çalışmada 4 mm kalınlığa sahip malzemelerin üretilmesi planlandığı için, PP içerisinde ÇA'lar kütlece % 0,5 ile % 5 arasında sekiz farklı konsantrasyonda hassas terazi ile tartılarak Çizelge 3.2' de verilen karışımlar hazırlanmıştır.

Çizelge 3.2 : Çalışmada kullanılan karışım miktarları.

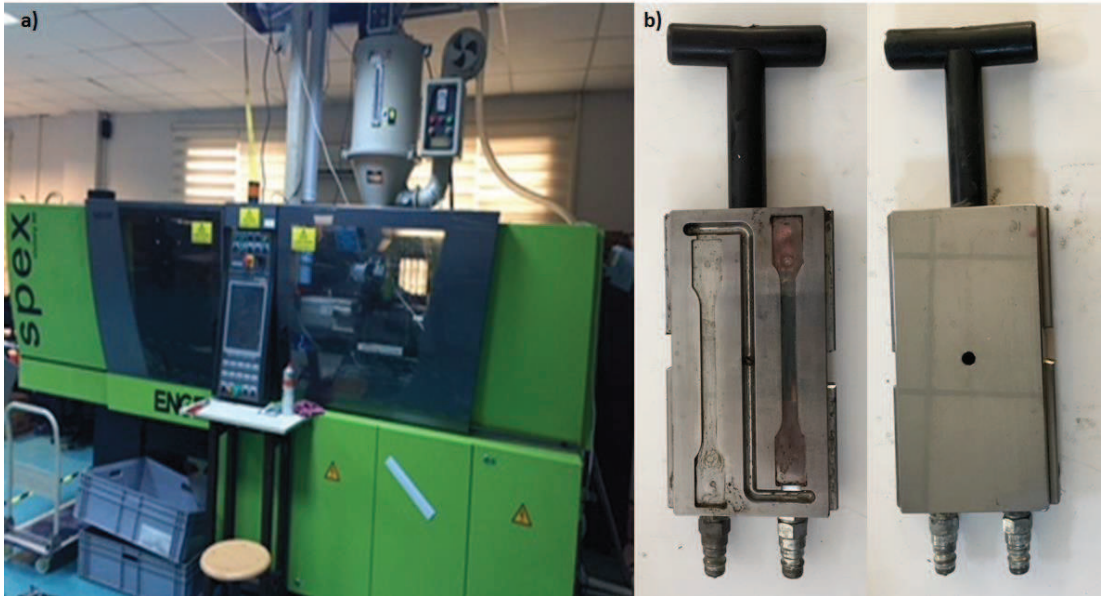
Karışım Kodları	% PP	% NA
PP (Ref.)	100	0
PPNA05	99,5	0,5
PPNA10	99	1
PPNA15	98,5	1,5
PPNA20	98	2
PPNA25	97,5	2,5
PPNA30	97	3
PPNA40	96	4
PPNA50	95	5

Kütlece belirlenen oranlarda hazırlanan PP ve ÇA'lar, Yalova Üniversitesi Polimer İşleme Lab.'da bulunan Gülnar Makina firmasına ait, 24 L/D oranı ve Ø16 mm vida çapındaki eş yönlü çift vidalı ekstruderde huni- nozzle sıcaklıkları sırası ile 30°C ve 210°C ve 250 rpm' de homojen olarak karıştırılmış ve granül formuna gerilmiştir. Çalışmada kullanılan ekstuder Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 : Çalışmada kullanılan ekstrüzyon makinesi.

Homojen karışım sağlanan numuneler en az 24 saat bekletilmiştir. Mekanik, ısı, optik özellikler için hazırlanacak test numuneleri Yalova Üniversitesi, Polimer Araştırma Lab.'da bulunan Engel firmasının 800 kN'luk plastik enjeksiyon makinesinde 300 kN kapama basıncı, 15°C besleme bölgesi sıcaklığı ve 220 °C kalıplama sıcaklığında hazırlanmıştır. Kullanılan enjeksiyon makinesi Şekil 3.2 a' da, test numunesi kalıbı ise Şekil 3.2' b de verilmiştir.



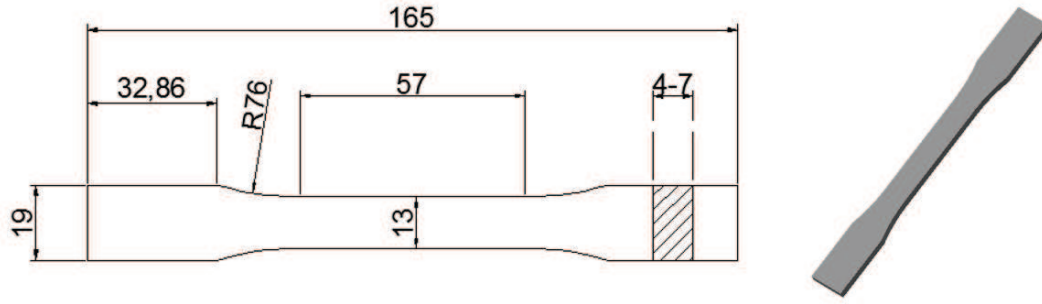
Şekil 3.2 : a) Kullanılan enjeksiyon makinesi b) test numuneleri kalıbı.

3.3 Mekanik Testler

Kullanılan ÇA katkısının PP' nin mekanik özellikleri üzerindeki etkilerinin belirlenmesi için, çekme testi, eğme testi, darbe testi ve sertlik ölçümleri yapılmıştır. Mekanik testler Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Lab. bünyesinde bulunan mekanik test cihazları ve ekipmanları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3.1 Çekme testi

Çekme deneyleri, plastik malzemelerin kopma mukavemeti, uzama yüzdesi ve uygulanan çekme hızlarına bağlı olarak malzemelerin esneklik ve kırılma noktaları hakkında başvurulan temel testlerden bir tanesidir. Çekme testi numuları Şekil 3.3'te gösterildiği gibi ASTM D 638 Tip 1 numaraları test standardına uygun olarak hazırlanmıştır.



Şekil 3.3 : Plastik enjeksiyon ile kalıplanmış çekme testi numune ölçüleri.

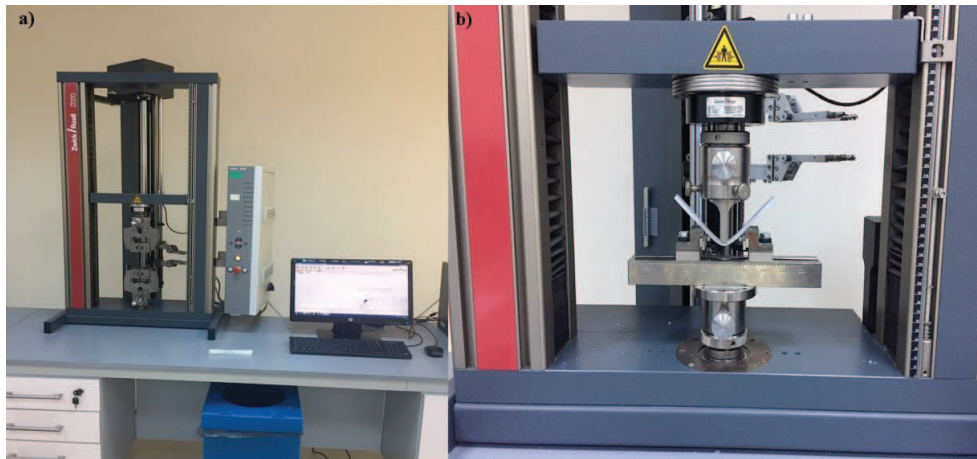
Çekme testinde; Zwick/Roell Marka ve Z020 model çekme testi cihazı kullanılmıştır. Numuneler cihazın iki çenesi arasında sıkıştırılmış ve 50 mm/dak. sabit hızda çekilmiştir. Tüm bu işlemler ISO 527-1 plastik çekme standartına uygun olarak yapılmış ve numuneler kopma noktasına kadar çekme işlemine tabi tutulmuştur. Çekme değerlerinin belirlenmesinde örneklerin boy, uzunluk ve kalınlık değerleri hesaplamalarda göz önünde bulundurulmuştur. Şekil 3.4'te kullanılan test cihazı ve test sırasındaki numune yer almaktadır.



Şekil 3.4 : a) Çekme testi cihazı b) Test işlemi sırasında numune ve çekme çeneleri.

3.3.2 Eğme testi

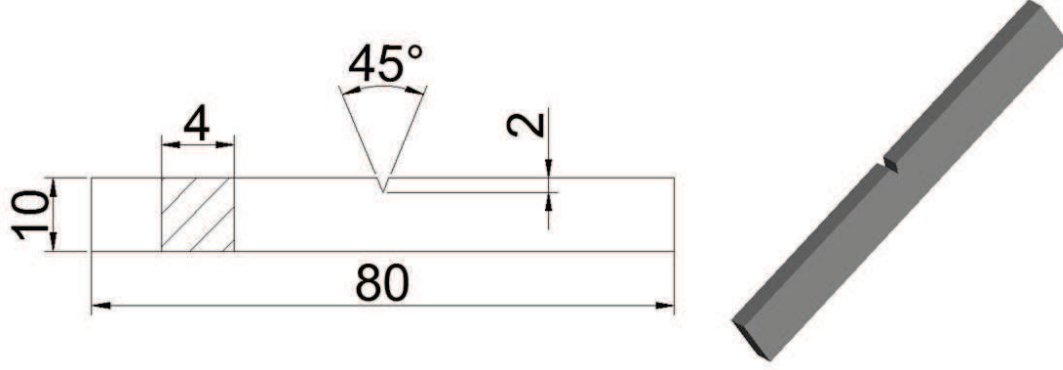
Eğme deneyinde kullanılan numuneler ISO 527-2 standardına uygun olarak hazırlanmıştır. Deneyler Zwick/Roell marka ve Z020 model test cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Test numuneleri 64 mm arası açıklık olan iki destek arasına yerleştirilmiş ve 2 mm/dak. hızda eğmeye maruz bırakılmıştır. Test sırasında elde edilen veriler, numunelerin kalınlık, uzunluk ve genişlik değerleri göz önünde bulundurularak hazırlanmıştır. Şekil 3.5'te kullanılan test cihazı ve test sırasında eğmeye maruz bırakılan numune yer almaktadır.



Şekil 3.5 : a) Eğme testi cihazı b) Test işlemi sırasında eğmeye maruz bırakılan numune.

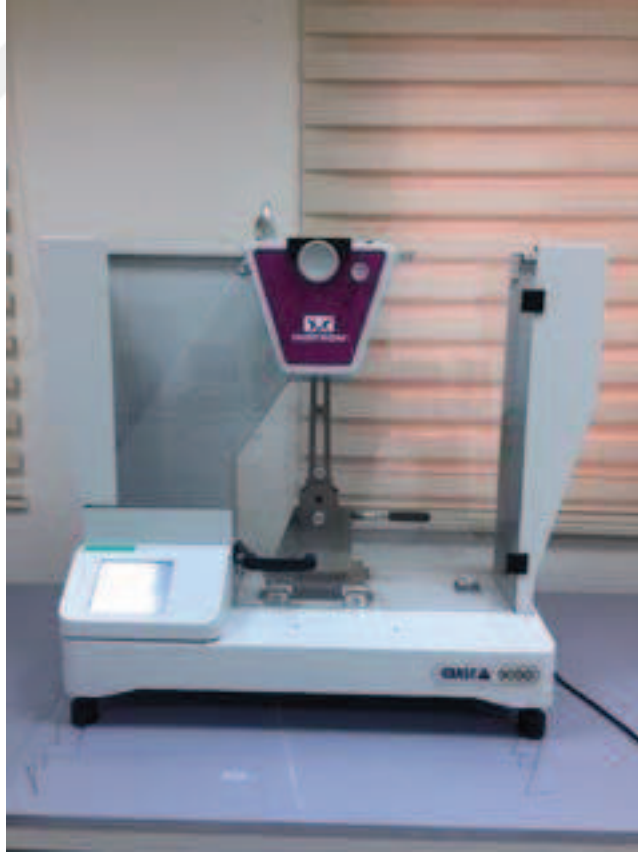
3.3.3 Darbe testi

Darbe testinde Instron marka 120 D model test cihazı kullanılarak ISO 179-1 standardına uygun olarak charpy darbe testi yapılmıştır. Numune ölçüleri şekil 3.6'da görüldüğü gibi ISO 294-1 standardına uygun olarak hazırlanmıştır.



Şekil 3.6 : Plastik enjeksiyon ile kalıplanmış charpy darbe testi numune ölçüleri.

Numuneler üzerine 2 mm çentik açılmış, 150° - 5 J'luk çekiç açısı ve enerjisi kullanılmıştır. Şekil 3.7'de kullanılan darbe testi cihazı yer almaktadır.



Şekil 3.7 : Darbe testi cihazı.

3.3.4 Sertlik testi

Sertlik malzeme yüzeyinden, iç bölgelere kadar bir boşluk oluşturmaya karşı malzemenin gösterdiği direnç olarak tanımlanabilmektedir. Plastik malzemeler için iki çeşit olan sertlik testlerinden sert plastikler için geçerli olan shore D sertlik testi uygulanmıştır. Durometre ismi ile bilenen sertlik cihazı, ucunda bulunan iğnenin belirli miktar numuneye battığında göstergede okunan değer malzemenin sertlik değerini ifade etmektedir. Çalışma Zwick/Roell marka sertlik cihazı kullanılarak ISO 868 standardına uygun olarak yapılmıştır. Şekil 3.8’de kullanılan durometer yer almaktadır.



Şekil 3.8 : Kullanılan durometre cihazı.

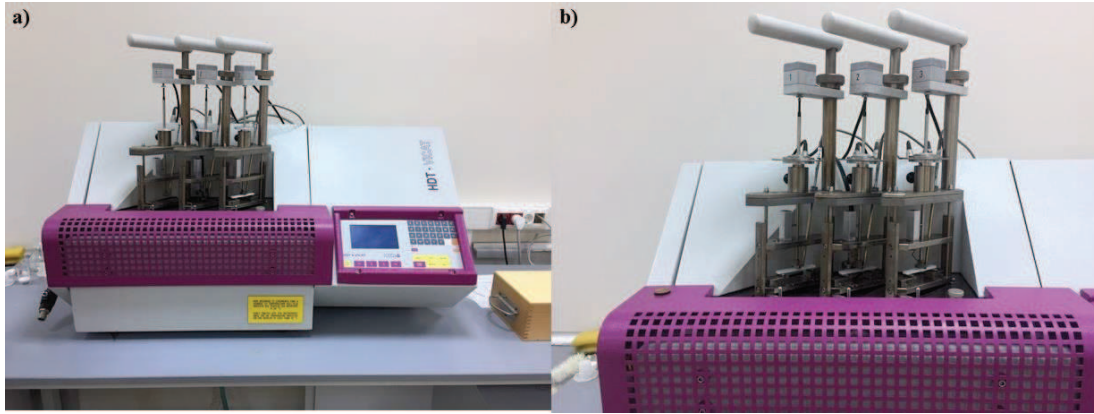
3.4 Isıl Testler

Kullanılan ÇA katkısının ısıl özellikler üzerindeki olumlu ya da olumsuz etkilerinin belirlenebilmesi için numunelere ısıl testler uygulanmıştır. Isıl testler sonucunda; malzemenin ısıl enerjisi karşısında gösterdiği davranışların anlaşılmasının yanı sıra erime, kristallenme, bozunma ve yumuşama sıcaklığı gibi birçok değer hakkında bilgi

sahibi olunmasına yardımcı olmaktadır. Isıl testler Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Lab. bünyesinde bulunan cihazlar kullanılarak yapılmıştır.

3.4.1 Isıl deformasyon (HDT) deneyi

Isıl deformasyon deneyi CEAST firmasına ait test cihazı kullanılarak, 1.8 MPa yük ve 2°C/dak. sıcaklık artışı ile ISO 75 A standardına uygun olarak numuneler 0.33 mm eğilme ulaşımına kadar silikon yağ banyosu içerisinde yapılmıştır. Elde edilen veriler ile ısı ve zamana bağlı olarak grafikleri çizilmiştir. Şekil 3.9'da numune yerleştirme aşamasında olunan ve kullanılan HDT cihazı yer almaktadır. HDT cihazı ile aynı zamanda vicat yumuşama sıcaklığı deneyide yapılmaktadır.



Şekil 3.9: a) Kullanılan HDT – vicat yumuşama test cihazı b) test için hazırlanmış numuneler.

3.4.2 Vicat yumuşama sıcaklığı deneyi

Test sıcaklık ile plastiklerin yumuşamasının saptanma sıcaklığının belirlenmesi için uygulanmaktadır. Test silikon yağ banyosunda, numune üzerine ölçülerine göre belirlenen bir yük altında iğnenin 1 mm içe batması esasına dayanmaktadır. Testler CEAST firmasına ait HDT-Vicat test cihazında, test 39°C sıcaklıktan başlayarak 2°C/dak. sıcaklık artışı ile ISO 306-B120 standartına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.9 a)'da kullanılan test cihazının görüntü yer almaktadır.

3.4.3 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) deneyi

DSC, numune ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit sıcaklıkta tutulurken soğurulan enerji miktarını ölçer ve referans numune ile farklılığın saptanması esasına fayalı bir tekniktir. Bu teknik ile camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı ve kristallenme sıcaklığı gibi polimer için önemli olan ısıl parametrelerin saptanmasını sağlamaktadır. Yapılan çalışma ile hazırlanan numunelerin erime ve kristalizyon sıcaklıkları ve yüzdeleri Seiko, DSC 7020 marka ve model DSC test cihazı kullanılarak hesaplanmıştır. Test - 50 ile + 250 °C arasında 10 °C/dak. sıcaklık artışı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.10'da kullanılan DSC cihazı yer almaktadır.

Numunelerin % kristallik miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır;

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times (\%PP)} \times 100 \quad (3,1)$$

X_c : yüzde kristallik değeri,

ΔH_m^0 : Saf PP erime entalpisi,

ΔH_m : Numune erime entalpidir. PP için ΔH_m^0 değeri 209 j/g' dır [1].



Şekil 3.10 : Araştırmada kullanılan DSC test cihazı.

DSC test cihazı kullanılarak erime sıcaklıkları tespit edilebilmektedir. DSC testinde elde edilen erime sıcaklığı Gibbs-Thomson bağıntısı kullanılarak elde edilen numunelerin kristal kalınlıkları hesaplanabilmektedir [1].

$$\frac{T_m}{T_m^0} = 1 - \frac{2\delta e}{\lambda \Delta H_m} \quad (3,2)$$

T_m : numune erime sıcaklığı (),

T_m^0 : saf PP erime sıcaklığı (°C),
 δe : PP serbest yüzey enerjisi (PP:29 mJ/m²),
 ΔH_m : PP erime entalpisi (209J/g),
 λ : kristal lamel kalınlıdır (nm) dır [1].

3.4.4 Termogravimetrik analiz (TGA) deneyi

TGA, numunelerin sabit bir ısıtma hızında zamana bağılı olarak kütle değışimlerinin ölçülmesi prensibi ile çalışmaktadır. Sıcaklığa bağılı olarak kütle üzerindeki değışimler, numunelerin termal kararlılığının veya polimer – polimer, polimer-katkı karışımlarının etkileşimleri incelenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Test Seiko, TG/DTA marka 6300 model olup Şekil 3.11’de kullanılan almaktadır.

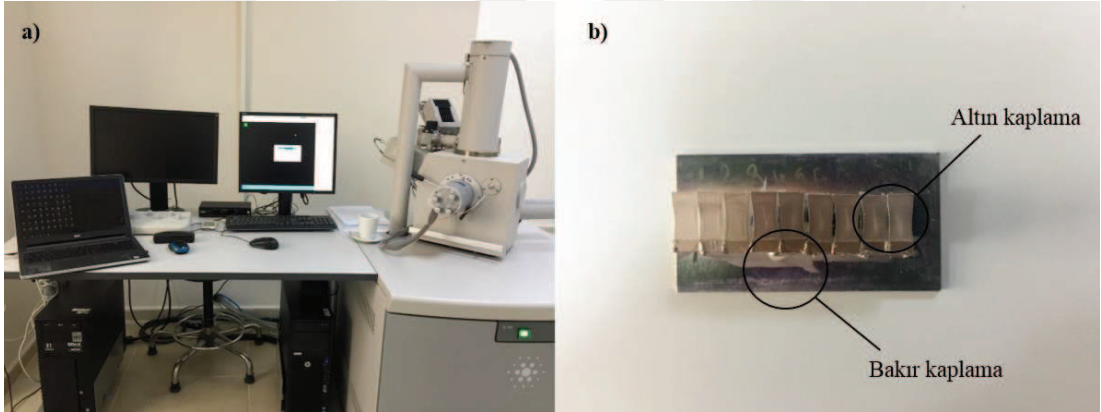


Şekil 3.11 : Araştırmada kullanılan TGA testi cihazı.

3.5 Mikroyapı İncelemeleri

3.5.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) deneyi

SEM'in temel çalışma prensibi, elektron kaynağından numune üzerine gönderilen elektronların, numune ile etkileşiminin ardından elde edilen verilerin algılayıcı sensörler ile işlenerek görüntü oluşturulmasıdır. Yöntem ile kırık yüzey görüntüsü, polimerik malzeme içerisindeki katkıları ve bağlanma şekilleri açısından fikir edinilmesini sağlamaktadır. Çalışmada, Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Lab. bünyesinde bulunan Inspect marka ve S50 model SEM cihazı kullanılmıştır. Test numunelerinin yapısal özelliklerinden dolayı yalıtkan olması SEM görüntüsü almaya engel oluşturmaktadır. Bu durumun önlenmesi için numuneler altın ile kaplanmaktadır. İletkenlik değerinin artırılması için ise altın kaplama işlemi öncesi numune tablasına oturtulan örnekler ile table birleşim noktalarından bakır ile kaplanma uygulanmaktadır. Altın kaplama 240 sn. boyunca 10 nm kalınlık oluşturacak şekilde yapılmış, Şekil 3.12'de ise kullanılan SEM cihazı ve numuneye uygulanan bakır ve altın kaplamaların görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 3.12 : a) Kullanılan SEM cihazı b) bakır ve altın ile kaplanmış test numuneleri.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Çekme Testi Sonuçları

Çekme test sonuçları toplu olarak Çizelge 4.1’de verilmiştir. PP referans numunenin çekme test sonuçları incelendiğinde, çekme testinden elde edilen sonuçların üreticinin verdiği değerlerle uyumlu olduğu ve enjeksiyon makinesinde test numunesi hazırlanmasının başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir.

Çizelge 4.1’de verilen değerler incelendiğinde; referans numunenin en yüksek tokluk ve kopma uzamasına sahip olduğu, ÇA miktarı arttıkça tokluğun (W_B) ve kopma uzamasının düştüğü görülmektedir. ÇA katkı oranı arttıkça çekme mukavemeti (σ_M) artmış ve referans numuneden daha yüksek olarak elde edilmiştir. Bu durumun, ÇA katkısına bağlı olarak değişen malzeme morfolojisi, sferülit yapısı, kristallenme oranı, kristal çapları ve kristallenme yoğunluğundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

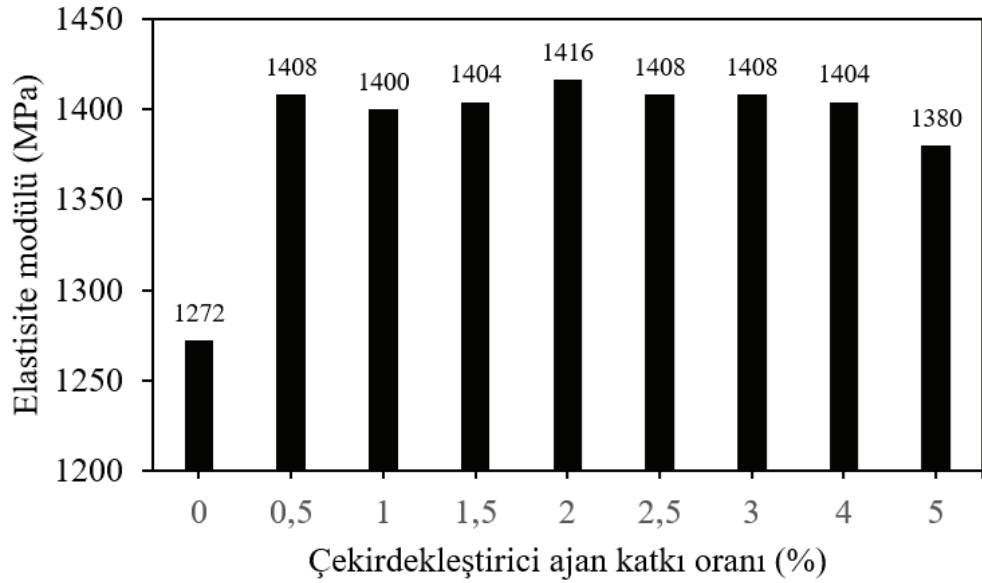
Çizelge 4.1 : Çekme test sonuçları.

Numune Kodu	E_t (MPa)	σ_M (MPa)	ϵ_M (%)	W_B (Nmm)	X_c (%)	σ_M değişim (%)	W_B değişim (%)
PP (Ref.)	1272	31,8	11,5	26243	43,7	100	100
PPNA05	1408	35,2	9,6	22884	39,6	110,7	87,2
PPNA10	1400	35,0	8,3	17852	44,7	110,1	68,0
PPNA15	1404	35,1	8,0	22820	41,8	110,4	86,9
PPNA20	1416	35,4	6,7	15398	41,7	111,3	58,8
PPNA25	1408	35,2	6,5	16733	34,0	110,7	63,8
PPNA30	1408	35,2	6,2	14981	41,8	110,7	57,1
PPNA40	1404	35,1	6,2	8911	41,2	110,4	33,9
PPNA50	1380	34,5	5,8	7141	38,7	108,5	27,2

Çekirdekleştirici ajan katkısının çekmedeki elastisite modülü (E_t) üzerinde etkili olduğu, referans numuneye göre E_t değerinin ÇA katkı miktarına bağlı olarak değişim gösterdiği ve daha yüksek olarak gerçekleştiği gözlemlenmiştir. ÇA katkı miktarının %2 olduğu PPNA20 kodlu numunede en yüksek E_t değeri elde edilmiştir. E_t değerinin referans numuneye göre, %2 ÇA katkı miktarına kadar artış gösterdiği, %2 den fazla katkı miktarına sahip numunelerde ise genel olarak bir düşme eğilimine girdiği gözlemlenmiştir. Bu durumun katkı miktarına bağlı olarak oluşan kristal çap ve yoğunluklarından kaynaklandığı ve farklılaşan mikroyapının mekanik özellikleri etkilemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elastisite modülündeki artışın kopma uzamasını düşereceği ve malzeme rijitliğini arttıracığı bilinmektedir [5]. Çizelge 4.1’ de verilen çekme mukavemet ve kopma uzama sonuçlarında bu durumu doğrulamaktadır. E. Ferrage ve ark. (2002), Zhang ve ark. (2012) yılında yaptıkları çalışmalarda ÇA kullanımının numunenin çekme uzaması, elastisite modülü ve diğer mekanik özellikler üzerinde artışa neden olduğunu belirterek benzer sonuçlara gözlemlemişlerdir [3,7].

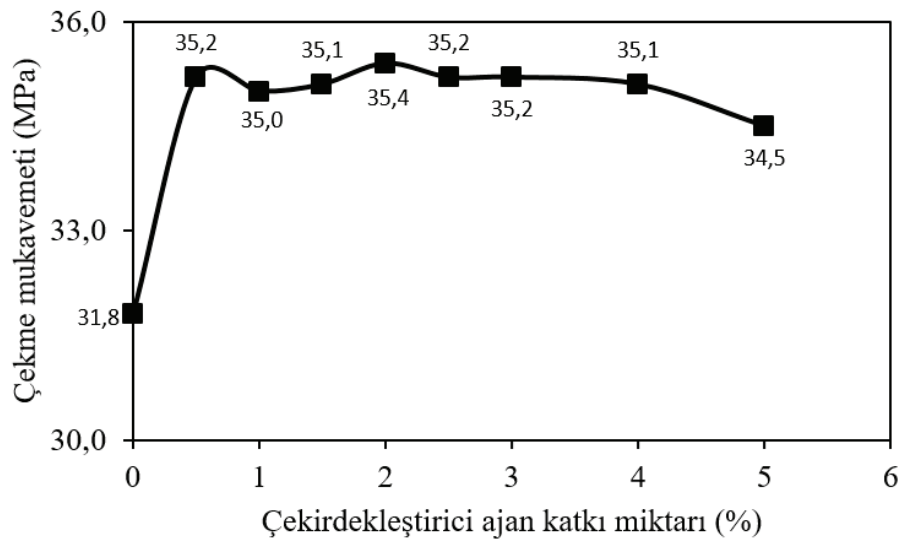
ÇA katkı miktarının %1 olduğu PPNA10 kodlu numunede E_t değerinin farklı bir şekilde değiştiği gözlemlenmiştir. Bu durumun katkı miktarına bağlı olarak kristal büyüklüklerinde ve malzeme mikroyapısında meydana gelen değişimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Mikroyapı incelemeleri ve çekme test sonuçları birlikte değerlendirildiğinde bu durum daha iyi anlaşılacaktır. ÇA katkı miktarına göre değişen E_t değeri grafiksel olarak Şekil 4.1’de verilmiştir. Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1’den de görülebileceği gibi ÇA oranı %2’yi aştığında, genel olarak elastisite modülünde, çekme mukavemetinde ve toklukta düşmeler görülmektedir. Bu durum %2 ÇA katkı miktarında malzemelerin doygunluğa ve optimum kristal büyüklüğüne ulaştığı ve bu oranın aşılmasıyla kristal büyüklüklerinde meydana gelen değişimlerin mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilemesi şeklinde açıklanabilir.

Şekil 4.2’de çekme mukavemetinin ÇA katkı miktarına bağlı olarak değişim grafiği verilmiştir. Çizelge 4.1 ve Şekil 4.2 incelendiğinde, ÇA katkısının çekme mukavemeti üzerinde etkili olduğu, referans numuneye göre çekme mukavemet değerinin daha yüksek olarak gerçekleştiği görülmektedir. ÇA katkısının % 2 olduğu numunelerde en yüksek σ_M değeri elde edilmiştir. Bu durumun %2 ÇA katkı miktarında malzemenin doyum noktasına ulaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



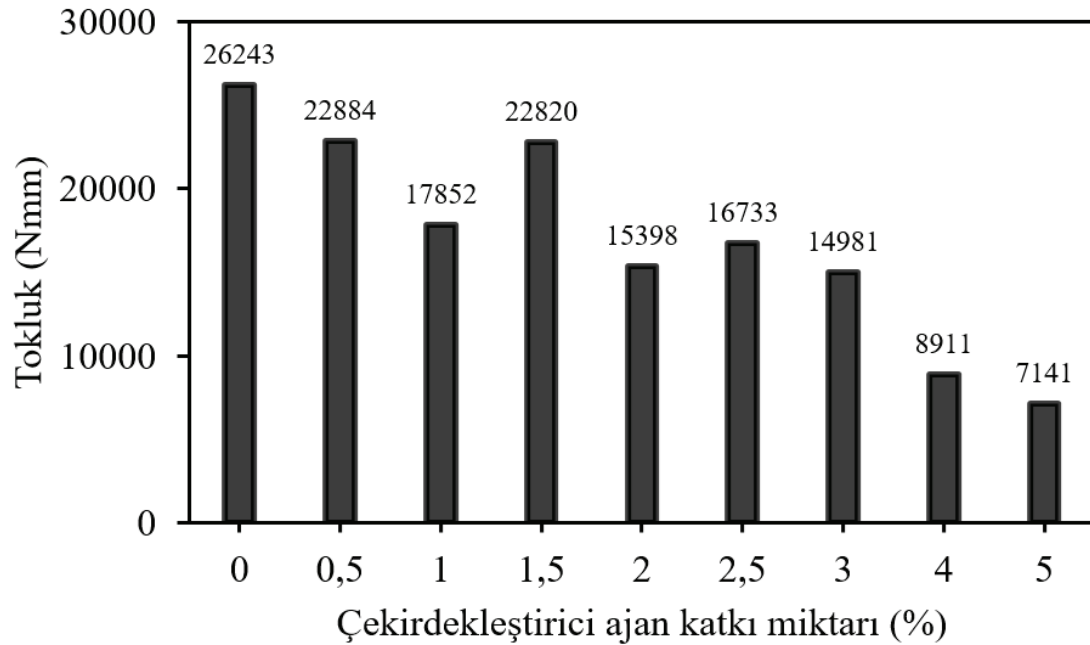
Şekil 4.1 : Çekirdekleştirici ajan katkı oranına göre değişen elastisite modülü.

Şekil 4.2’ de görüldüğü gibi; %5 çekirdekleştirici kullanılan PPNA50 kodlu numune, diğer ÇA içeren numunelere göre daha düşük σ_M değeri göstermiştir. Sferülit çaplarında ve malzeme morfolojisinin meydana gelen değişiklikler, kristallik miktarı ve katkı-polimer arafaz etkilişimindeki değişikliklerin biri ya da birkaçının, PPNA50 kodlu numunenin çekme mukavemet değerlerindeki değişikliklerin sebebi olabileceği düşünülmektedir. Bu durum mikroyapı incelemesi ve σ_M değerlerinin birlikte incelenmesiyle daha iyi anlaşılacaktır.



Şekil 4.2 : Çekirdekleştirici ajan katkı miktarına göre değişen çekme mukavemeti.

Çekirdekleştirici ajan kullanımı referans numunenin W_B değerinde düşüş olduğu Çizelge 4.1’de görülmektedir. Şekil 4.3’te ise tokluk-çekirdekleştirici ajan katkı oranı grafiği yer almaktadır. Şekil 4.3 ve Çizelge 4.1 incelendiğinde ÇA kullanımının referans numunenin W_B değerinde düşüşe neden olduğu görülmektedir. Bu durum kullanılan katkı ile sünekliğin azalıp, malzemenin daha rijit bir yapı oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.3 incelendiğinde en düşük W_B değeri, %5 ÇA içeren PPNA50 kodlu numunede, en yüksek ise referans PP numunesinde görülmektedir. Şekil 4.3’de görüldüğü gibi, ÇA katkı oranındaki artışla birlikte genellikle tokluk düşmüştür. Fakat PPNA15 kodlu, %1,5 ÇA içeren numunede bir artış olmasının sebebinin, malzemenin iç yapısı/morfolojisindeki değişimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Mikroyapı ile beraber çekme özelliklerinin birlikte incelenmesi ile bu durumun sebepleri daha iyi anlaşılacaktır.



Şekil 4.3 : Çekirdekleştirici ajan katkı miktarına göre değişen tokluk.

4.2 Eğme Testi Sonuçları

Eğme, malzemenin mukavemetlerine bağlı olarak gösterdiği dayanımın bir ifadesidir. Yüksek mukavemete sahip ürünlerin, yüksek elastisite modlüne sahip olmasından dolayı belirli bir yük altında daha az bir esme göstereceği bilinmektedir. Üç nokta eğme testi sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

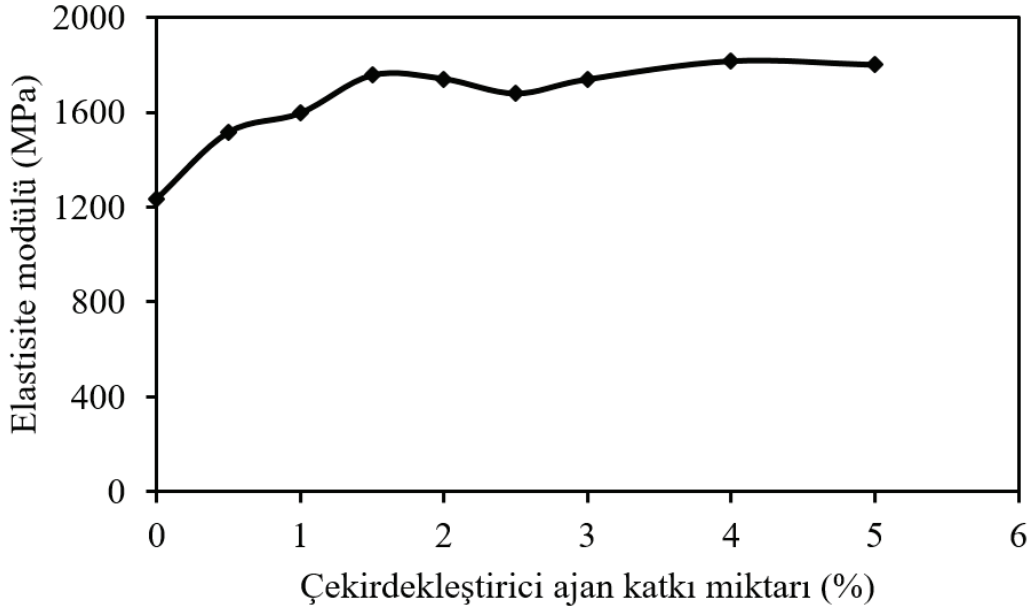
Çizelge 4.2 incelendiğinde, kullanılan ÇA katkı miktarının artışı ile eğmedeki elastisite modülü (E_f) ve eğme mukavemetinde (σ_{fM}) artış olduğu görülmektedir. Bu durum kullanılan katkı ile malzemenin daha sert, rijit bir hal alması sonucu, eğilmeye karşı daha dayanıklı hala gelmesinden kaynaklanmaktadır. Polimerik malzemelerde kristal yapısı miktarı, malzemenin mukavemet değerlerini doğrudan etkileyen parametrelerdendir. Mikroyapıda oluşan kristal bölge miktarındaki artış, polimerlerin eğme mukavemet ve modül değerlerini arttırmaktadır. ÇA kullanımı ile ideal sferülit boyutlarına, adedine ulaşarak malzeme eğme mukavemetinde artış olması beklenmektedir.

Çizelge 4.2 : 3 nokta eğme test sonuçları.

Numune Kodu	E_f (MPa)	σ_{fC} (MPa)	σ_{fM} (MPa)	ϵ_{fM} (%)	X_c (%)
PP (Ref.)	1270	33,6	43,6	9,9	43,7
PPNA05	1540	39,8	47,8	7,4	39,6
PPNA10	1620	42,5	53,2	9,6	44,7
PPNA15	1780	46,4	54,3	6,4	41,8
PPNA20	1740	46,0	53,8	6,5	41,7
PPNA25	1720	44,8	53,2	6,6	34,0
PPNA30	1720	45,6	53,7	6,5	41,8
PPNA40	1800	48,1	55,1	5,9	41,2
PPNA50	1800	47,4	54,6	6,1	38,7

ÇA katkı kullanımı ile elastisite modülünde artış olduğu Çizelge 4.2’de görülmektedir. Referans numuneye kıyasla ÇA kullanımı malzemenin eğilme mukavemet değerlerinin daha yüksek olması, kullanılan ÇA ile kristal yapı miktarındaki artıştan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bu beklenen bir durumdur. Literatürde de ÇA miktarı arttıkça, kristallenmenin artacağı bununda mekanik özellikleri iyileştireceği bilinmektedir [3,7]. ÇA katkı miktarına bağlı olarak E_f ’de oluşan değişiklikler Şekil4.2’ de verilmiştir.

Çizelge 4.2 ve Şekil 4.4 incelendiğinde, en düşük elastisite modülüne sahip numunenin referans malzeme olduğu açıkça görülmektedir. ÇA katkısı kullanımı ile elastisite modülünde % 4 değerine kadar bir artış olduğu ve en yüksek modül değeri % 4, % 5 ÇA katkısı içeren PPNA40 ve PPNA50 kodlu numunelerde olduğu görülmektedir. Bu değerden sonra oluşan düşüş ise kullanılan katkı maddesinin yeterli doygunluk sağlayarak eşik değerini aşmasından kaynaklanmaktadır.

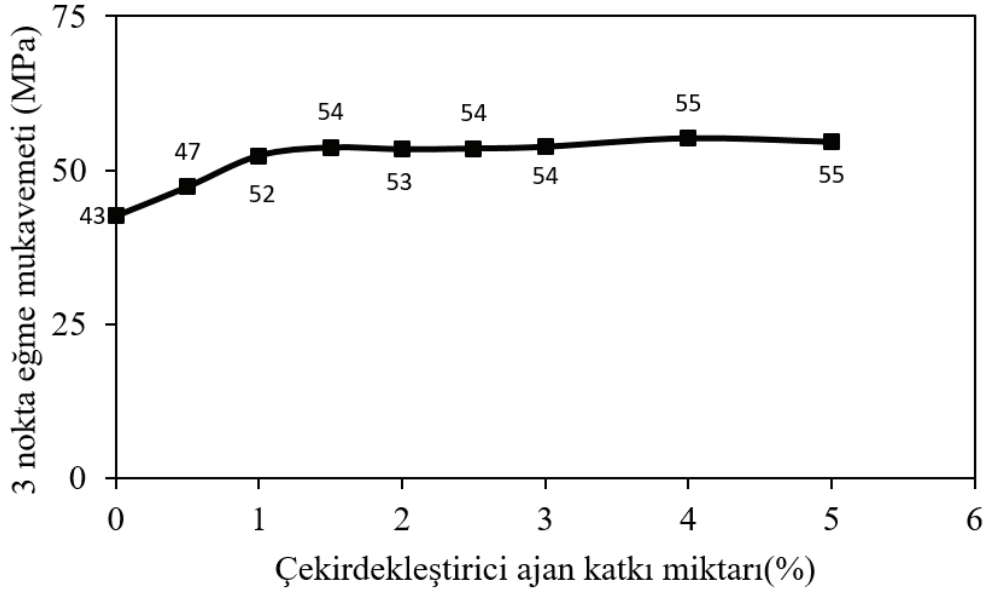


Şekil 4.4 : Çekirdekleştirici ajan katkı miktarına göre değişen elastisite modülü.

Çekirdekleştirici ajan kullanımı Çizelge 4.2' de görüldüğü gibi referans numunenin 3 nokta eğilme mukavemet değeri üzerinde de etkili olmuştur. ÇA kullanımı ile malzemenin σ_{fM} değerinde artış olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 4.5' te çekirdekleştirici ajan katkısı oranının eğme mukavemeti üzerindeki etkileri grafik olarak verilmiştir.

Şekil 4.5'te de görülebileceği gibi en düşük üç nokta eğme mukavemeti değeri referans numune görülmektedir. ÇA katkı miktarı ile beraber mukavemet değerinde de artış olmaktadır. Grafikte de görüldüğü üzere % 1,5 - 2 çekirdekleştirici ajan katkısı içeren örneklerle kadar lineere yakın bir artış, sonrasında göz ardı edilebilecek kadar küçük artışlar görülse de grafik neredeyse düz bir hal almış olup en yüksek üç nokta eğme mukavemeti % 4 ÇA katkısı içeren PPNA40 kodlu numunede gözlemlenmiştir. % 4 ÇA miktarından sonra PPNA50 kodlu ve % 5 ÇA katkısı içeren numunenin mukavemet değerinde düşüşün, malzeme için kullanılan katkının doyum limitine ulaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 4.5'te % 1 ile % 5 arasında grafikte oluşan dalgalanmalar önemsenmeyecek kadar büyük olmasada, ÇA katkısının malzeme mikroyapısında yaratmış olduğu farklılıklar, sferülit çap ve boyutundaki değişiklik, kristallik miktarı ve hızındaki değişimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.5 : Çekirdekletirici ajan katkı miktarına göre değişen 3 nokta eğme mukavemeti.

4.3 Darbe Testi Sonuçları

Farklı miktarlarda ÇA içerecek şekilde hazırlanan numunelerin darbe test sonuçları, kristallik yüzdeleri ve kristal lamel kalınlıkları ile birlikte Çizelge 4.3'te verilmiştir. Çizelge incelendiğinde kristallenmeye bağlı olarak öngörüldüğü gibi, darbe değerlerinin düştüğü görülmektedir. Şekil 4.6' da çekirdekletirici ajan katkısının darbe özellikleri üzerindeki etkisi grafik ile gösterilmektedir.

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.6 birlikte incelendiğinde çentikli charpy darbe sonuçlarının genel olarak referans numuneden daha düşük değerlere sahip olduğu görülmektedir. ÇA kullanımı malzemelerin mikroyapısında bulunan kristal miktarını arttıracak ve tokluk değerinde bir düşüşe neden olması beklenmektedir. Bu durum ÇA kullanımı ile darbe test sonuçlarında bir düşüş gözlemlenmesine neden olacaktır. 2008 yılında Kučerová yaptığı çalışmada çekirdekletirici ajan kullanımının kritik değeri aşması ile darbe mukavemeti değerlerinde düşüş olduğunu belirterek benzer bir durum gözlemlemiştir [10].

Şekil 4.6'da açıkça görülmektedir ki en yüksek darbe testi değeri % 0.5 ÇA katkısı içeren PPNA05 kodlu numuneye aittir. Bu durum Çizelge 4.3'te görüleceği üzere kullanılan katkının malzemenin kristal miktarında düşüşe, kristal lamellerin kalınlaşmasına ve malzemenin daha esnek olmasına neden olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kullanılan çekirdekletirici ajan miktarı sferülit çaplarında artışa ve

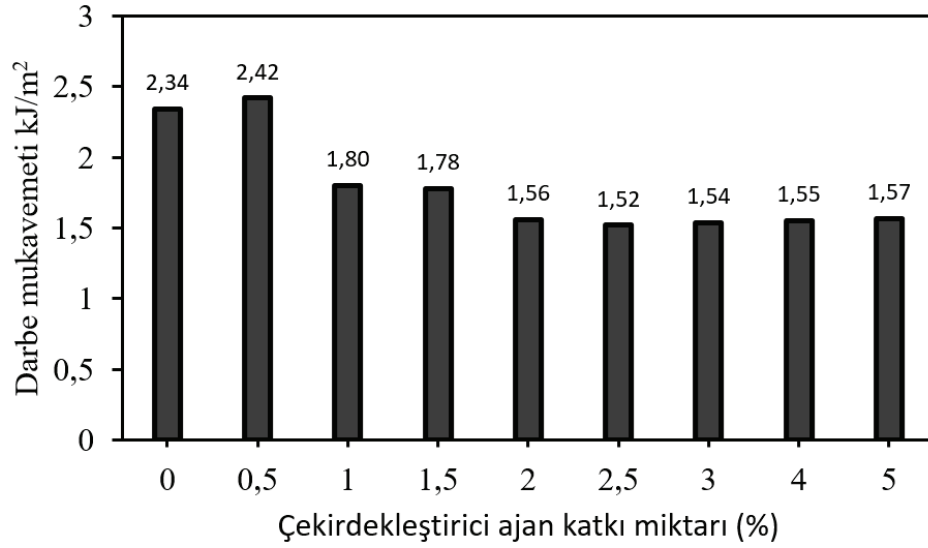
miktarında azalmaya neden olmasından kaynaklı olarak darbe test sonuçları yükselmiş olabileceği düşünülmektedir.

% 0.5 çekirdekleştirici katkısı kristal oluşumunda başlangıç noktası görevi gören sferülitlerin boyutunda artışa, miktarında ise azalmaya neden olmuş olmasından kaynakladığı düşünülmektedir. Bu durum darbe sonuçları ve mikroyapının beraber incelenmesi ile birlikte daha net olarak açıklanacaktır.

Şekil 4.6 ve Çizelge 4.3 birlikte incelendiğinde görülecektir ki en düşük darbe mukavemeti % 2,5 ÇA içeren PPNA25 kodlu numuneye aittir. Bu durum üreticinin kullanım için önerdiği değere oldukça yakındır. Çekirdekleştirici ajan katkısının malzemeyi diğer numunelerden daha sert bir forma girmede yardımcı olduğu anlamına gelmektedir. Daha yüksek sertlik malzemin daha kristalin olduğu anlamına gelmektedir. Söz konusu bu durum istenen ideal kristallik miktarına, çapına, malzeme sertliğine ve mekanik özelliklerine ulaşabilmek için aşılmaması gereken maksimum kullanım miktarı anlamına gelmektedir.

Çizelge 4.3 : Darbe testi sonuçları.

Numune Kodu	kJ/m ²	Xc (%)	λ (nm)
PP (Ref.)	2,34	43,7	15,14
PPNA05	2,42	39,6	17,25
PPNA10	1,80	44,7	14,96
PPNA15	1,78	41,8	13,79
PPNA20	1,56	41,7	16,43
PPNA25	1,52	34,0	18,91
PPNA30	1,54	41,8	16,55
PPNA40	1,55	41,2	15,66
PPNA50	1,57	38,7	17,27



Şekil 4.6 : Çekirdekleştirici ajan katkı oranına göre değişen darbe mukavemeti.

4.4 Sertlik Testi Sonuçları

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çekirdekleştirici ajan katkısı içeren numunelerin shore D yüzey sertlik değerleri, kristal lamel kalınlıkları ve kristal yüzdesi Çizelge 4.4'te yer almaktadır. Çizelgede görülmektedir ki çekirdekleştirici katkı kullanımı ile yüzey sertlik değerlerinde genellikle artış olmaktadır. Şekil 4.7'de çekirdekleştirici ajan katkısının yüzey sertliğine etkisi grafiksel olarak verilmiştir.

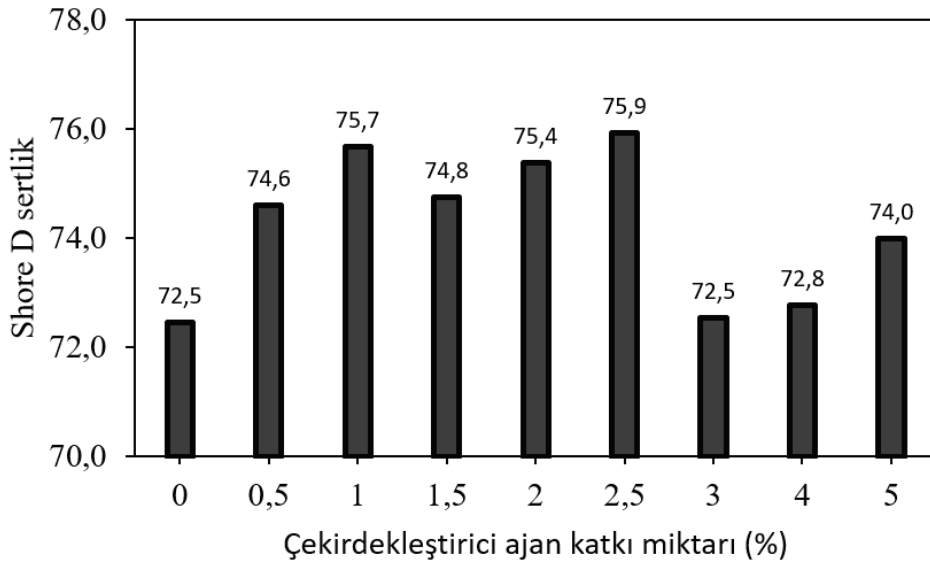
Çizelge 4.4 : Shore D yüzey sertlik test sonuçları.

Deney Kodu	Shore D	Xc (%)	λ (nm)
PP (Ref.)	72,5	43,7	15,14
PPNA05	74,6	39,6	17,25
PPNA10	75,7	44,7	14,96
PPNA15	74,8	41,8	13,79
PPNA20	75,4	41,7	16,43
PPNA25	75,9	34,0	18,91
PPNA30	72,6	41,8	16,55
PPNA40	72,8	41,2	15,66
PPNA50	74,0	38,7	17,27

Şekil 4.7 ve Çizelge 4.4 birlikte incelendiğinde ÇA kullanımı ile referans numuneye göre yüzey sertlik değerinde artış olduğu görülmektedir. En düşük yüzey sertlik değeri referans numunede gözlemlenmiştir. Referans numunenin ÇA içermemesi, diğer

numunelere göre kristalizasyon yüzdesinde düşük olması, daha düşük yüzey sertlik değeri gözlemlenmesine neden olmuştur.

En yüksek sertlik değeri % 2,5 ÇA PPNA25 kodlu içeren numunede gözlemlenmiştir. Bu durumun ÇA kullanımı ile kristal yoğunluğu, miktarı ve boyutlarında oluşan değişikliklerden kaynaklandığı düşünülmektedir. %2,5 ÇA kullanımı numunelerin mikroyapısında ideal boyut ve şekilde sferülit oluşturmuştur. % 2,5 ÇA kullanımının aşılması ile sertlik değerinde düşüşler gözlemlenmektedir ki buda maksimum sertlik değeri için kullanılacak ÇA miktarını belirtmektedir.



Şekil 4.7 : Çekirdekleştirici ajan katkı oranının Shore D sertlik değerine etkisi.

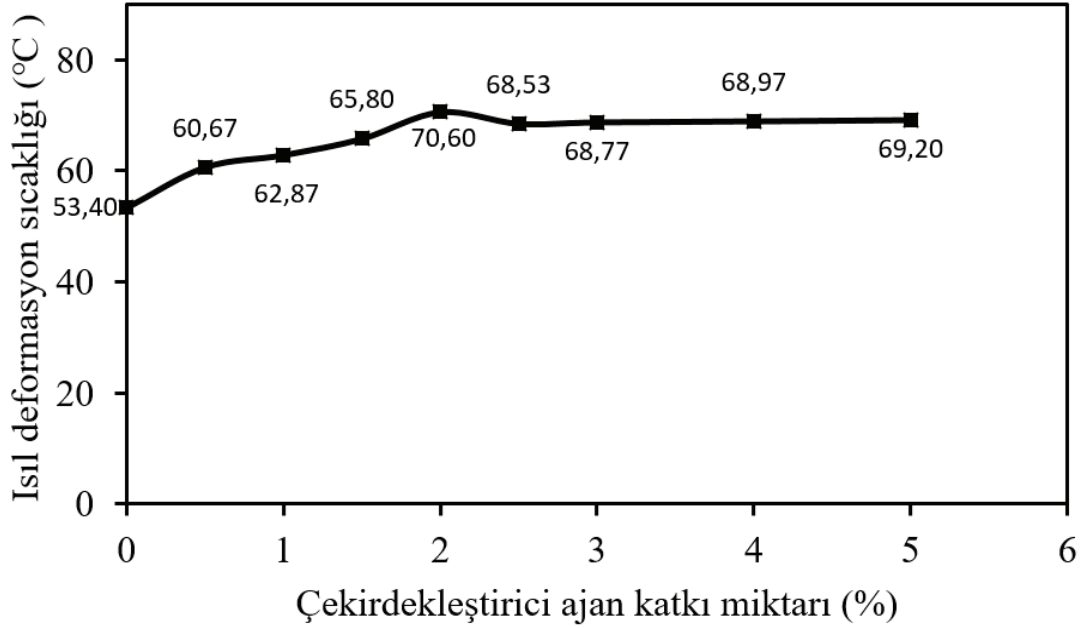
4.5 Isıl Deformasyon Sıcaklığı (HDT) Testi Sonuçları

Referans PP ve çekirdekleştirici ajan katkısı içeren numunelere ısı ve sabit bir yük altında HDT testi uygulanmıştır. Numunelerin 0.33 mm eğilme gösterdiği sıcaklık, HDT sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Referans numune ve ÇA içeren numunelerin ısıl deformasyon sıcaklıkları karşılaştırılarak çekirdekleştirici ajan katkısının termal özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çizelge 4.6'da HDT testi uygulanan numunelerin ısıl deformasyon sıcaklıkları, % kristallik miktarları ve kristal lamel kalınlıkları yer almaktadır.

Çizelge 4.5 : Isıl deformasyon sıcaklığı test sonuçları ve % kristallik değerleri.

Numune Kodu	HDT sıcaklığı (°C)	Xc (%)	λ (nm)
PP (Ref.)	53,40	43,7	15,14
PPNA05	60,67	39,6	17,25
PPNA10	62,87	44,7	14,96
PPNA15	65,80	41,8	13,79
PPNA20	70,60	41,7	16,43
PPNA25	68,53	34,0	18,91
PPNA30	68,77	41,8	16,55
PPNA40	68,97	41,2	15,66
PPNA50	69,20	38,7	17,27

Çizelge incelendiğinde, ÇA katkısı kullanımı ile ısıl deformasyon sıcaklığında bir artış olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca en düşük HDT sıcaklık değeri 53.40 °C ile referans numuneye ait iken 70.60 °C HDT sıcaklığına sahip PPNA20 kodlu numune en yüksek ısıl deformasyon sıcaklığı göstermektedir. Şekil 4.8’de çekirdekleştirici ajan katkı miktarının ısıl deformasyon sıcaklığı üzerindeki etkisi grafiksel olarak yer almaktadır.



Şekil 4.8 : Çekirdekleştirici ajan katkısının ısıl deformasyon sıcaklığına etkisi.

Şekil ve Çizelge birlikte incelendiğinde açıkça görülecektir ki ÇA kullanımı ile HDT sıcaklığında ~ 17 °C artış olmuştur. Bu durum göz ardı edilemeyecek kadar yüksek bir değerdir. Ayrıca % 2 çekirdekleştirici ajan katkısı miktarına kadar sürekli bir artış gözlenmesinin yanısıra bu değerın aşılması ile birlikte ~ 1.5 °C’ lik düşüş gözlenmiş

olup, grafik doğrusala yakın bir yol izlemiştir. Bu durum referans numune için doygunluk noktasının ve maksimum kullanım miktarının % 2 olduğunu belirtmekte olup üretici firmanın tavsiye ettiği değerleri karşılamaktadır.

4.6 Vicat Testi Sonuçları

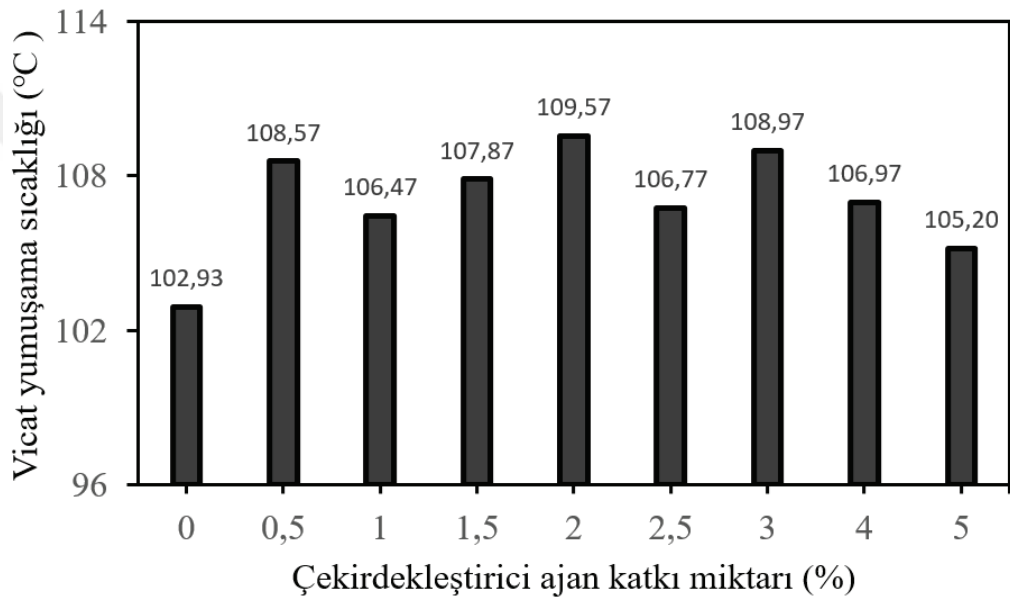
Termoplastikleri için net bir erime sıcaklığından bahsetmek oldukça zordur. Bu durumdan dolayı erime sıcaklığı yerine Vicat yumuşama sıcaklığı kullanılmaktadır. Standart test makinesi üzerindeki iğnenin, yağ banyosunda ısıtılan numuneye 1 mm battığı sıcaklık vicat yumuşama sıcaklığı olarak belirlenmektedir.

Çekirdekleştirici ajan katkısı kullanımı beklenildiği üzere referans numunenin Vicat sıcaklığında artışa neden olduğu Çizelge 4.6' da açıkla görülebilmektedir. Vicat yumuşama sıcaklığındaki artış, polimerlerin yapısında bulunan kristal bölgedeki zincirlerin gevşemeye başlaması olarak yorumlanabilir. Daha yüksek vicat yumuşama sıcaklığı ise numunenin yüksek daha yüksek sıcaklığa dayanabildiği ya da daha fazla kristal bölgelere sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca plastik enjeksiyon prosesinde ise numunenin kalıptan çıkarılma sıcaklığı hakkında fikir vermektedir. Çünkü vicat yumuşama sıcaklığı üzerindeki malzemelerde kristal bölgelerin oluşumu ve katılaşma etkin, hızlı bir şekilde devam ederken vicat sıcaklığı altında artık minimal olarak devam etmektedir. Enjeksiyon prosesinde parça boyutlarının istenen ölçülerde elde edilebilmesi için kalıpta parçanın soğutulması vicat yumuşama sıcaklığına erişinceye kadar olmalıdır [33]. Çizelge 4.6' da referans numunenin ve ÇA katkısı içeren numunelerin vicat yumuşama sıcaklık değerleri yer almaktadır.

Çizelge 4.6 incelendiğinde en düşük Vicat yumuşama sıcaklığı 103 °C ile referans numuneye ait olup, ÇA kullanımı ile vicat sıcaklıklarında artış olduğu görülmektedir. Şekil 4.9' da referans numunenin ve ÇA içeren numunelerin Vicat yumuşama sıcaklıkları grafiksel olarak ifade edilmektedir.

Çizelge 4.6 : Vicat yumuşama test sonuçları.

Numune Kodu	Vicat yumuşama sıcaklığı (°C)	Xc (%)	λ (nm)
PP (Ref.)	103	43,7	15,14
PPNA05	109	39,6	17,25
PPNA10	106	44,7	14,96
PPNA15	108	41,8	13,79
PPNA20	110	41,7	16,43
PPNA25	107	34,0	18,91
PPNA30	109	41,8	16,55
PPNA40	107	41,2	15,66
PPNA50	105	38,7	17,27



Şekil 4.9 : Çekirdekleştirici ajan katkısının vicat yumuşama sıcaklığına etkisi.

Şekil 4.9 ve Çizelge 4.7 birlikte incelendiğinde Vicat yumuşama sıcaklıkları en düşük 103 °C ile referans numuneye, en yüksek ise ~110 °C ile %2 ÇA içeren PPNA20 kodlu numuneye aittir. Bu durum tedarikçi firmanın önermiş kullanım miktarlarını desteklemektedir. % 2 çekirdekleştirici ajan kullanımı ile malzeme morfolojisinde kristal bölgelerin artması, sferülit çaplarının küçük fakat adet olarak fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bilindiği üzere malzeme morfolojisindeki kristal bölgelerin fazla olması erime sıcaklığı, yumuşama sıcaklığı, HDT sıcaklıkları gibi termal özelliklerde artışa neden olmaktadır. E.Ferrage [3], Ivanov [5], Zhang [8], Ammar [15] gibi bilim insanları yaptıkları çalışmalarda ÇA kullanımının kristalizasyon ve kristalizasyon kinetiği üzerinde olmasından dolayı numunelerin ısıl özellikleri üzerinde olumlu etkilere neden olduğunu gözlemlemişlerdir. ÇA kullanımını ile Vicat

yumuşama sıcaklıklarında ~ 7 °C' lik bir artış gözlemlenmiştir. Bu durum malzemenin mekanik, ısı ve işleme sıcaklıklarında göz ardı edilmeyecek ölçüde artışa neden olacağı düşünülmektedir.

Ayrıca % 0.5 ve % 3 ÇA kullanımı, PPNA20 kodlu referans numuneye yakın vicat yumuşama sıcaklığı değeri sergilemektedir. Bu durumun çekirdekleştirici ajan katkısının numune mikroyapısında meydana getirdiği farklılıklar sonucu olduğu düşünülmektedir. Kristal lamel kalınlıkları ise % 0,5 ve % 3 ÇA kullanımı ile PPNA20 kodlu numuneye yakın değerler sergilemektedir. Bu durum PPNA20 numunesi ile benzer kristal morfolojisi olduğu anlamına gelebilir fakat en net bilgi mikroyapı incelemeleri elde edilebilecektir.

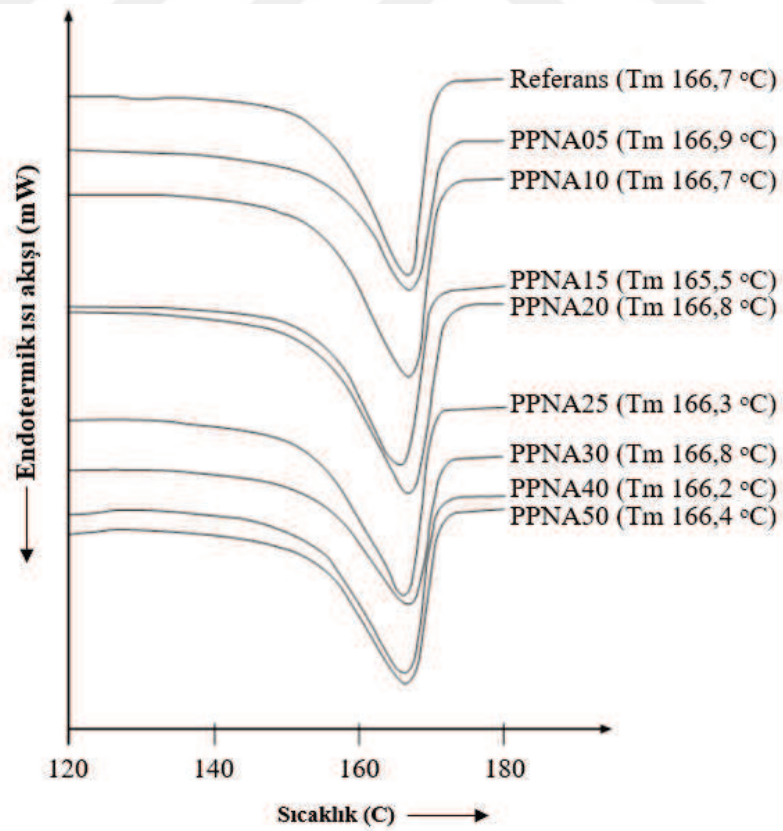
4.7 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Testi Sonuçları

Çizelge 4.7' de erime anında, Çizelge 4.8' de ise katılma anında DSC testinden elde edilen sonuçlara göre hesaplanan, erime entalpileri, kristal erime sıcakları, kristalizasyon yüzdesi ve Gibbs-Thomson denklemine göre hesaplanan lamel kalınlıkları verilmiştir. Erime entalpisinin ve kristalizasyon yüzdesinin %1 ÇA katkılı numunede maksimuma ulaştığı görülmektedir. Ancak ÇA katkısının %1,5 olduğu numunede, referans numune ile karşılaştırıldığında $-1,2$ °C' lik bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu durumun numune alınan bölgedeki amorf yapıdan ve kristal lamel kalınlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kristal lamel kalınlıkları incelendiğinde en düşük kristal lamel kalınlığının ÇA miktarı %1,5 olan numunede elde edildiği görülmektedir. Genel bir değerlendirme yapıldığında, kullanılan ÇA katkısının malzemelerin kristalizasyon yüzdeleri ve kristal lamel kalınlıkları üzerinde etkili olduğunu, kristal erime sıcaklığı üzerinde ise kayda değer bir etkisinin olmadığını söyleyebiliriz. ÇA türü kristallenme sıcaklığını üzerinde etkili olduğu bilinmektedir [3,6,7]. E. Ferrage ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada ÇA katkısının kristalizasyon sıcaklığını etkilediğini ifade etmişlerdir [3]. ÇA katkısının kristallenme hızını farklılaştıracağı bilindiğinden [10,14,16,18], katkı miktarına göre kristalizasyon yüzdelerinin farklılaşması beklenen bir durumdu [4,18]. Karagöz (2014) tarafından yapılan çalışmada da sıcaklığa ve soğuma hızına bağlı olarak kristalizasyon miktarının farklılaştığı ifade edilmiştir [1]. ÇA türüne ve katkı oranına göre kristallenme miktarının ve kristal şeklinin değişeceği benzer çalışmalarda ifade edilmiştir [13,14,18]. Malzemelerin DSC eğrileri Şekil 4,10' da, kristalizasyon yüzdeleri ve

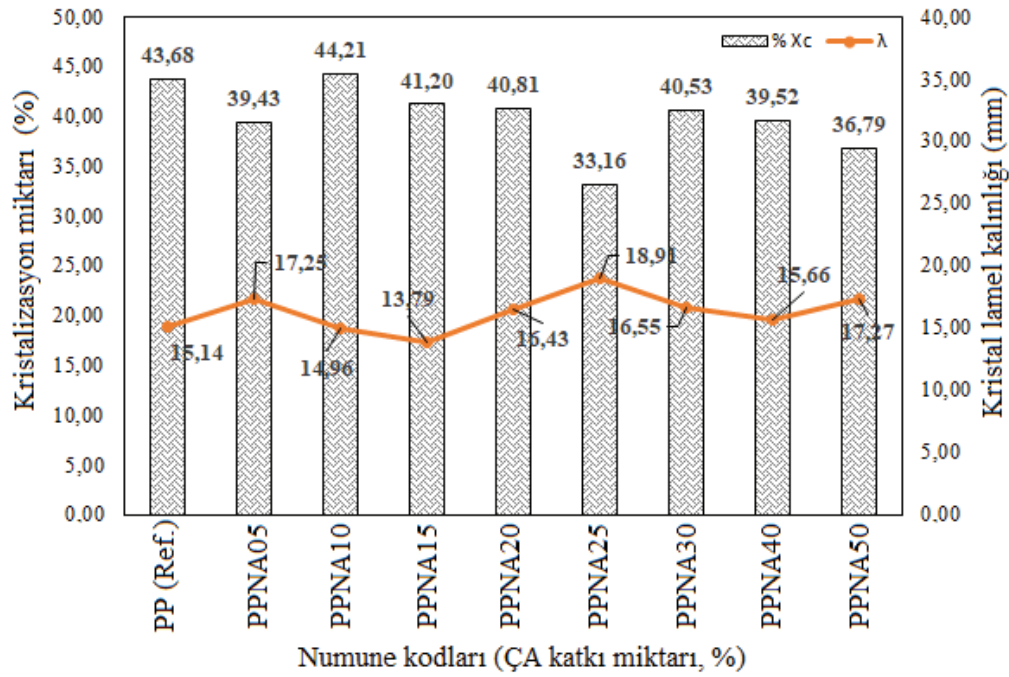
kristal lamel kalınlıklarına ait karşılaştırmalar Şekil 4.11’ de verilmiştir. Verilen grafikler Çizelge 4.7 ile birlikte değerlendirildiğinde ÇA karkısının etkisi daha net olarak görülmektedir. Erime entalpileri incelendiğinde, ÇA katkılı numunelerde yapının daha düzenli bir hale gelmek için daha az enerjiye ihtiyaç duyduğu gözlemlenmiştir. Oluşan kristal lamel kalınlıkları ve kristallenme yüzdeleri buna bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Çizelge 4.7 : DSC testine göre erime esnasında elde edilen sonuçlar.

Numune Kodu	ΔH_m (J/g)	ΔH^0_m (J/g)	δe (mJ/m ²)	T_m (°C)	T^0_m (°C)	X_c (%)	λ (nm)
PP (Ref.)	91,3	209	29	166,7	174	43,68	15,14
PPNA05	82,4	209	29	166,9	174	39,62	17,25
PPNA10	92,4	209	29	166,7	174	44,66	14,96
PPNA15	86,1	209	29	165,5	174	41,82	13,79
PPNA20	85,3	209	29	166,8	174	41,65	16,43
PPNA25	69,3	209	29	166,3	174	34,00	18,91
PPNA30	84,7	209	29	166,8	174	41,78	16,55
PPNA40	82,6	209	29	166,2	174	41,17	15,66
PPNA50	76,9	209	29	166,4	174	38,73	17,27



Şekil 4.10 : DSC erime eğrileri.



Şekil 4.11 : Kristalizasyon yüzdesi ve lamel kalınlıklarının karşılaştırılması.

Kristallenme sıcaklığı açısından sonuçlar karşılaştırıldığında, ÇA katkılı numuneler referans numuneye göre ortalama +15 °C daha yüksek sıcaklıkta kristallenmeye başlamaktadır. Bu durum kalıplanan parçaların stabilitesini arttıracak ve boyutsal kararlılığını koruyacağı için çevrim süresini kısaltacaktır [2,16,17]. Yapılan benzer çalışmalarda da araştırmacılar tarafından kristallenme hızının ve kristallenme sıcaklığının arttığı rapor edilmiştir [5,8,10,15]. Bu durum ÇA katkısının homojen bir eriyik oluşturmasıyla açıklanabilir. Katılma esnasında ÇA katkısı referans numuneye göre daha yüksek sıcaklıklarda kristallenmeyi başlatmaktadır. Çizelge 4.8’deki T_k (kristallenme başlama sıcaklığı) sıcaklığı incelendiğinde bu durum açıkça görülmektedir. Kristal lamel kalınlıklarındaki artış, kristallenme hızının ÇA katkılı numunelerde daha yüksek olduğu sonucunu düşündürmektedir. Genel olarak ÇA katkılı numunelerde kristal lamel kalınlıklarının referans numuneden daha yüksek olacağı sonucu beklenmekteydi. ÇA katkı miktarı %2’ye kadar sonucun doğrusal bir artış şeklinde olacağı, %2,5’ tan sonra ise yapı içerisindeki yoğun ÇA katkısının lamel kalınlıklarını düşüreceği öngörülmekteydi. Çizelge 4,8’de öngörülere benzer sonuçların elde edilmesi beklentilerimizi doğrulamaktadır. Ancak sayısal olarak farklı sonuçların elde edilmesinin, test numunesinin alındığı bölge, ÇA ‘nın yapı içerisindeki

dağılımı, uygun olmayan test parametreleri gibi nedenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.8 : DSC testine göre katılma esnasında elde edilen sonuçlar.

Numune Kodu	ΔH_m (J/g)	ΔH^0_m (J/g)	δe (mJ/m ²)	T _k (°C)	T ⁰ _m (°C)	X _c (%)	λ (nm)
PP (Ref.)	97,0	209	29	114,8	174	46,41	1,76
PPNA05	86,0	209	29	127,9	174	41,15	2,55
PPNA10	103,0	209	29	129,5	174	49,28	2,20
PPNA15	94,4	209	29	130,7	174	45,17	2,47
PPNA20	95,3	209	29	130,0	174	45,60	2,41
PPNA25	80,3	209	29	130,4	174	38,42	2,88
PPNA30	99,0	209	29	130,1	174	47,37	2,32
PPNA40	95,7	209	29	129,3	174	45,79	2,36
PPNA50	89,2	209	29	129,4	174	42,68	2,54

4.8 Termogravimetrik Analiz (TGA) Testi Sonuçları

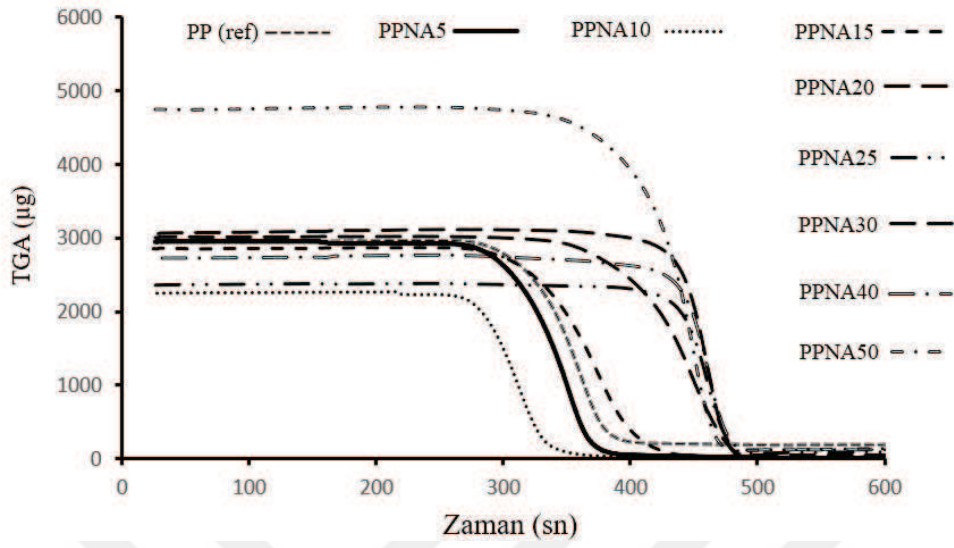
Çizelge 4,9' da Şekil 12' de hazırlanan numunelerin bozunmaya başlama, bozunma bitiş sıcaklıkları, kristal lamel kalınlıkları, kristalizasyon yüzdeleri ve TGA grafikleri yer almaktadır. Çizelge 4.9 incelendiğinde genellikle % 2 ÇA içeren PPNA20 kodlu numunesine kadar termal bozunmaya başlama sıcaklıklarında referans numune sıcaklığına kıyasla artış olduğu görülmektedir.

Kullanılan çekirdekleştirici ajan miktarının % 2'yi aşması ile bozunmaya başlama sıcaklıklarında düşüş gözlemlenmektedir. Söz konusu durum üreticinin vermiş olduğu maksimum kullanım değeri olan % 2' ye karşılık gelmektedir.

Çizelge 4.9 : DSC testine göre katılma esnasında elde edilen sonuçlar.

Deney Kodu	Bozunma başlama sıcaklığı (°C)	Bozunma bitiş sıcaklığı (°C)	X _c (%)	λ (nm)
PP (Ref.)	220	332	43,7	15,14
PPNA05	283,1	388	39,6	17,25
PPNA10	265	341,5	44,7	14,96
PPNA15	307,3	405,1	41,8	13,79
PPNA20	431,9	485,7	41,7	16,43
PPNA25	431,1	487,3	34,0	18,91
PPNA30	396,8	491,1	41,8	16,55
PPNA40	433,6	485,3	41,2	15,66
PPNA50	397,7	474,7	38,7	17,27

Şekil 12’ de hazırlanan numunelerin TGA grafikleri yer almaktadır. Şekilden de anlaşılacağı üzere % 2 çekirdekleştirici içeren numunelerde ısıl bozunmaya başlama ve bitiş sıcaklıklarını daha yüksektir.



Şekil 4.12 : TGA – zaman grafiği.

TGA grafik ve çizelgesi birlikte incelendiğinde numune morfolojilerindeki kristal yapı miktarında artış olduğu görülmektedir. Artan kristal bölge yoğunluğu nedeniyle ısıl bozunmaya başlama sıcaklıkları artacaktır. % 2 ÇA içeren PPNA20 kodlu numunedeki sonraki formülasyonlardaki bozunmaya başlama sıcaklıklarında düşüş gözlemlenmesi, sferülit boyutlarında istenmeye artıktan kaynaklandığı düşünülmektedir.

PPNA10 numunesinde oluşan ısıl düşüşler mikroyapı ve numune morfolojisinin ayrıntılı incelenmesi ile daha net olarak açıklanabilecektir.

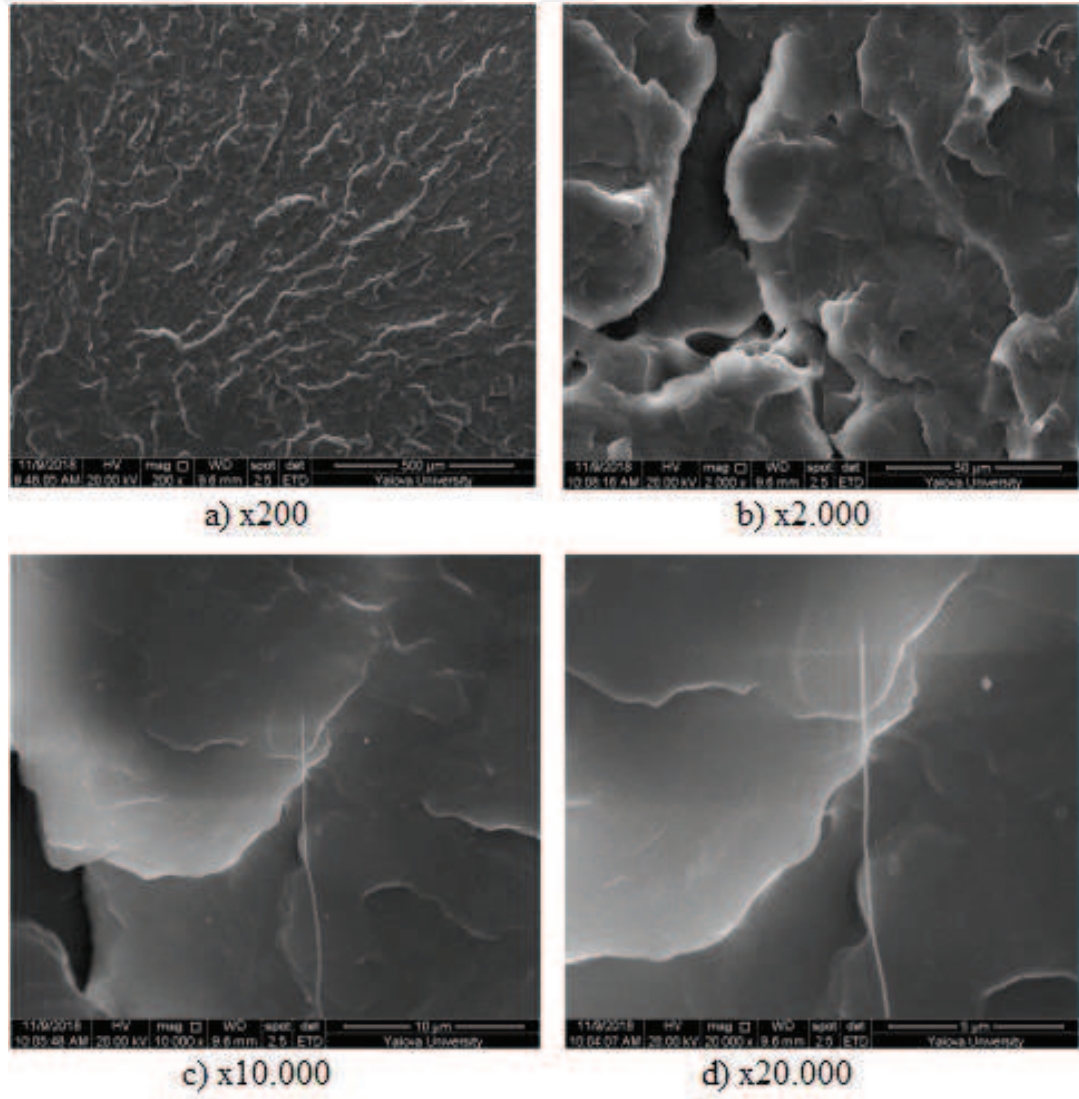
Maksimum bozunma sıcaklıkları incelendiğinde, çekirdekleştirici kullanımı ile referans numuneye göre oldukça önemli derecede artışa neden olduğu görülmektedir. Isıl bozunma üzerinde önemli artışlar, malzemenin son kullanımı ve işleme parametreleri açısından oldukça önem arz etmektedir.

ÇA kullanımı ile ısıl bozunma sıcaklığı üzerindeki artış plastik işleme sektörünün oldukça yakından takip ettiği bir noktadır. İşleme sırasında çevresel, ekipmansal vb. etkenlerden kaynaklanan istenmeyen sıcaklıklardan dolayı oluşabilecek malzeme üzerindeki bozunmaları, maliyet artışlarını kullanılan çekirdekleştirici katkı ile düşürülebilceği düşünülmektedir. Çekirdekleştirici ajan katkısı ürünün son kullanım

sıcaklıkları üzerinde de olumlu etki yapacaktır. Kristal yapı miktarı arttırması, daha yüksek bozunma sıcaklıkları çekirdekletiri ajan içeren PP polimeri ile elde edilen ürünlerde çevresel koşullara karşı dayanımı önemli miktarda arttıracığı görülmektedir.

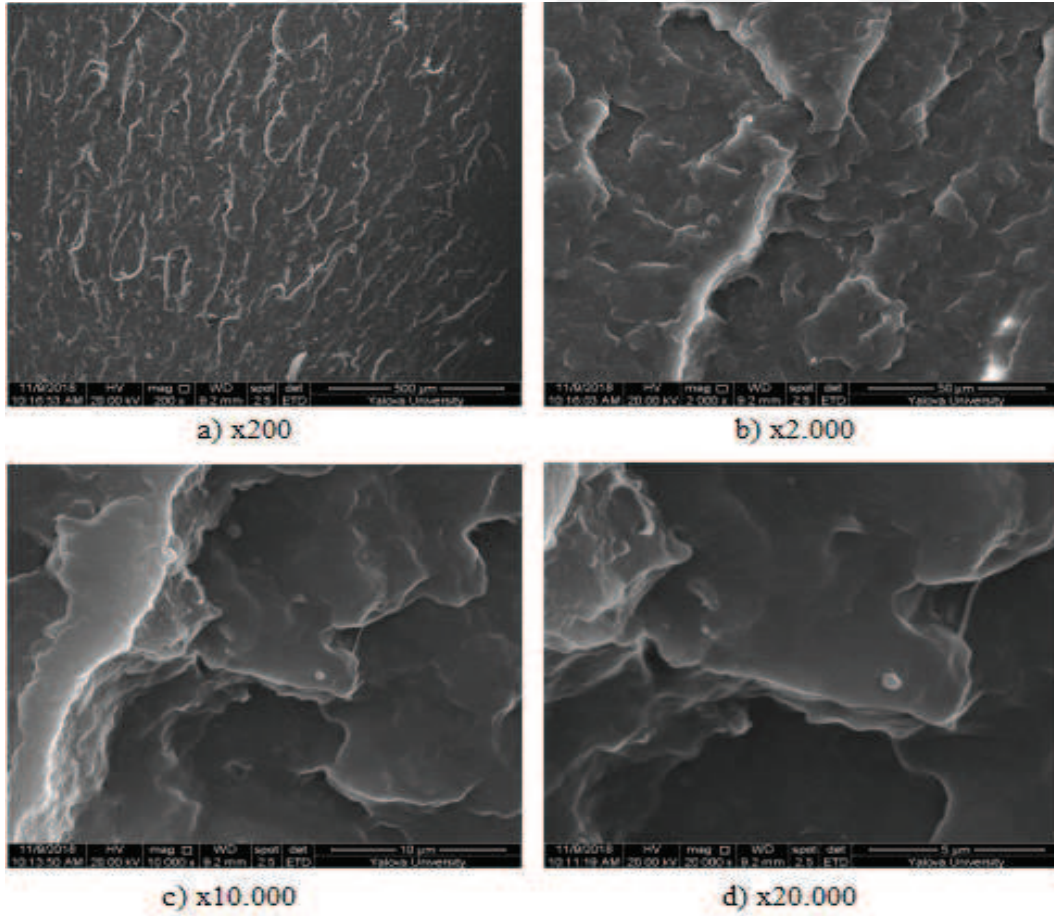
4.9 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Testi Sonuçları

Saf PP referans numuneye ait SEM fotoğrafları Şekil 4.13' te verilmiştir. Şekildeki saf PP mikroyapısında izotaktik blokların sert bir yapı oluşturarak malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştirdiği düşünülmektedir. Mikroyapı düzgün ve hücresel yoğunluğa sahip bir görüntü sergilemektedir. Çizelge 4.8' de hesaplanan kristal yüzdeleri ve lamel kalınlıkları ile mikroyapının uyumluluk gösterdiği düşünülmektedir. Kopma yüzeyi incelendiğinde kayda değer deformasyonların oluşmadığı ve yüzey şekillerinde



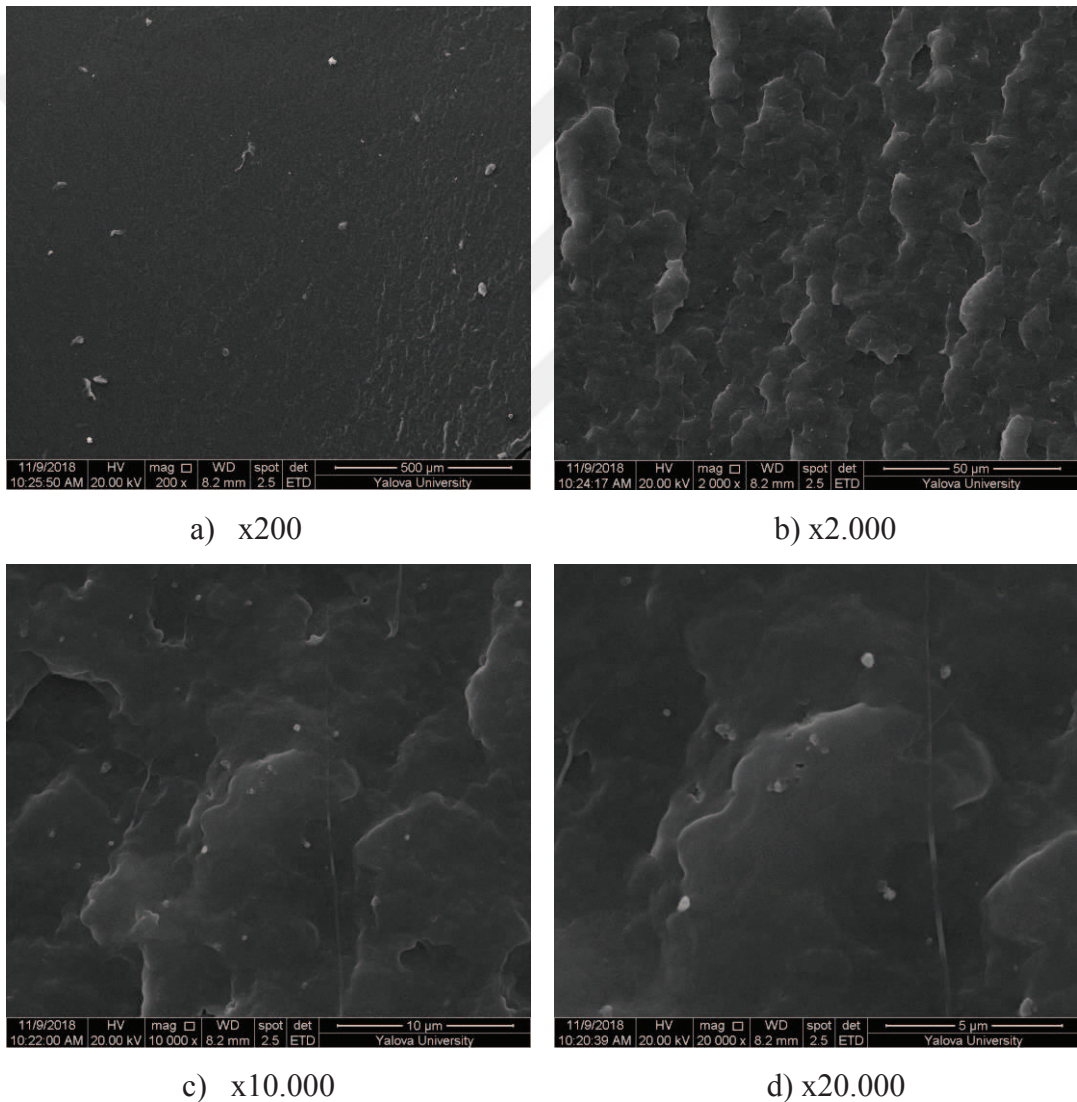
Şekil 4.13: PP (Ref.) numesine ait farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları.

%0,5 ÇA katkılı malzemeye ait SEM fotoğrafları Şekil 4,14' te, %1 ÇA katkılı malzemeye ait SEM fotoğrafları Şekil 4,15' de, %1,5 ÇA katkılı malzemeye ait SEM fotoğrafları Şekil 4,16' da, %2 ÇA katkılı malzemeye ait SEM fotoğrafları Şekil 4,17' de, %2,5 ÇA katkılı malzemeye ait SEM fotoğrafları Şekil 4,18' de, %3 ÇA katkılı malzemeye ait SEM fotoğrafları Şekil 4,19' da, %4 ÇA katkılı malzemeye ait SEM fotoğrafları Şekil 4,20' de, %5 ÇA katkılı malzemeye ait SEM fotoğrafları Şekil 4,21' de verilmiştir. ÇA katkısının numunelerde homojen bir şekilde dağıldığı SEM fotoğraflarından açıkça görülmektedir. %0,5 ÇA katkılı numunelerde sayıca azda olsa ÇA katkısına rastlanmaktadır. Mikroyapılar nispeten referans numune mikroyapısı ile benzerlik göstermektedir. Çizelge 4.3' te verilen darbe test sonuçlarının birbirine yakın değerlerde olması mikroyapı ile uyumluluk göstermektedir. Ancak x10.000 ve x20.000 büyütme resimleri karşılaştırıldığında lamel kalınlıklarının referans numuneye göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Yüzey şekilleri incelendiğinde belirgin bir yönlenme gözlemlenmemektedir.



Şekil 4.14 : PPNA05 numesine ait farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafları.

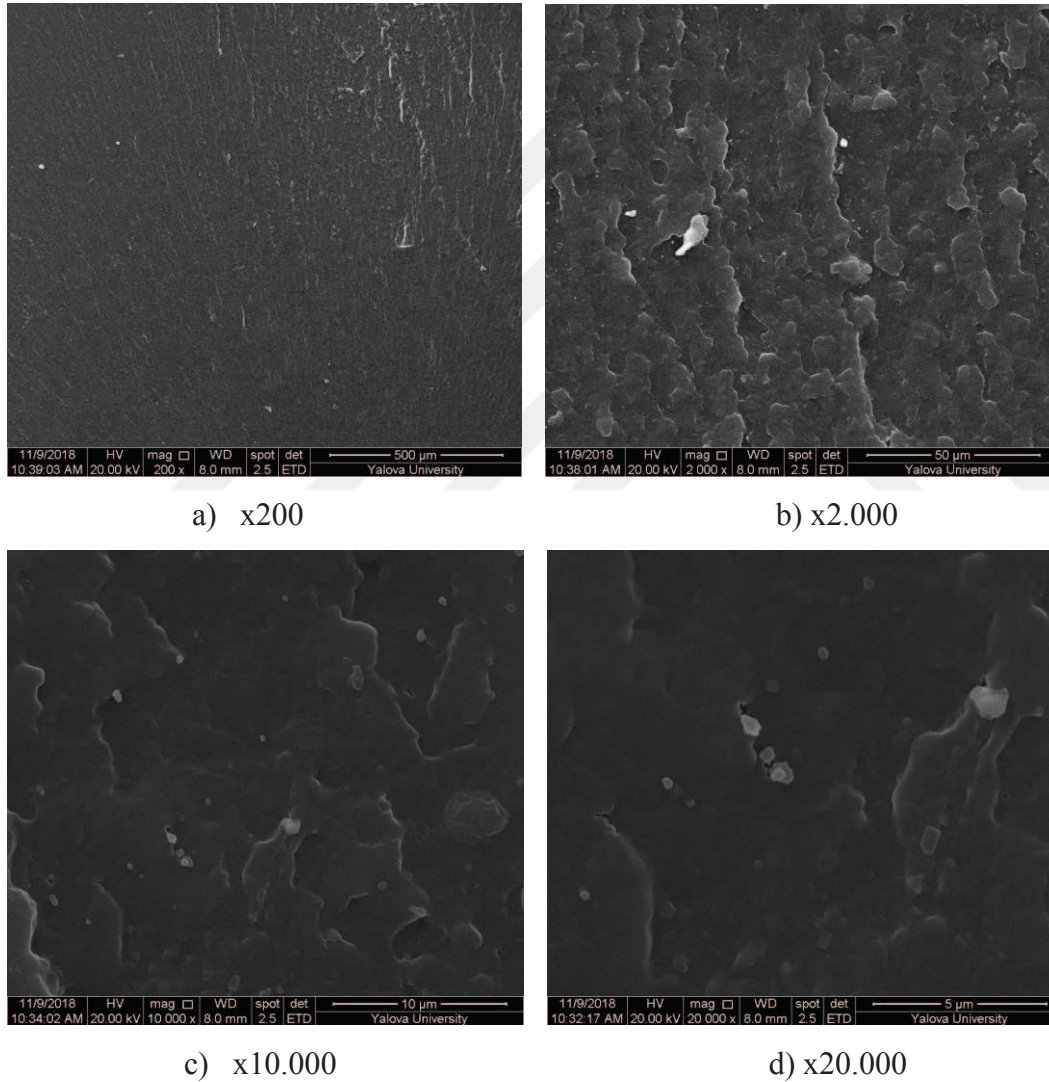
Şekil 4.15’ te % 1 ÇA içeren numunelere ait SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekilden de anlaşılacağı üzere çekirdekleştirici ajan katkısı kullanımı ile numune içerisinde homojen bir dağılım gözlemlenmiştir. Ayrıca x 10.000 ve x 20.000 büyütme resimler birlikte incelendiğinde çekirdekleştirici katkısının topaklanma göstermediği, homojen olarak yapı içerisinde dağıldığı görülmektedir. PP (ref) numune ve PPNA05 kodlu numunelerdeki x 2.000 büyütme görseller PPNA10 kodlu numunenin benzer büyütmedeki görseli ile karşılaştırıldığında kırılma yüzeylerinde ÇA kullanımı artışına bağlı olarak daha keskin kırık yüzeyler elde edildiği fark edilmektedir. Çizelge 4.4’ teki Shore D sertlik değerleri, çekirdekleştirici kullanımı artışı ile sertlik, rijitlik vb. değerlerde artışa olumlu etki yaptığını desteklemektedir.



Şekil 4.15 : PPNA10 numesine ait farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafları.

Şekil 4. 16’ da PPNA15 kodlu numuneye ait sem görüntüleri yer almaktadır. ÇA katkı kullanımının artışı ile birlikte SEM görüntülerinde katkılar dah net olarak görülmeye

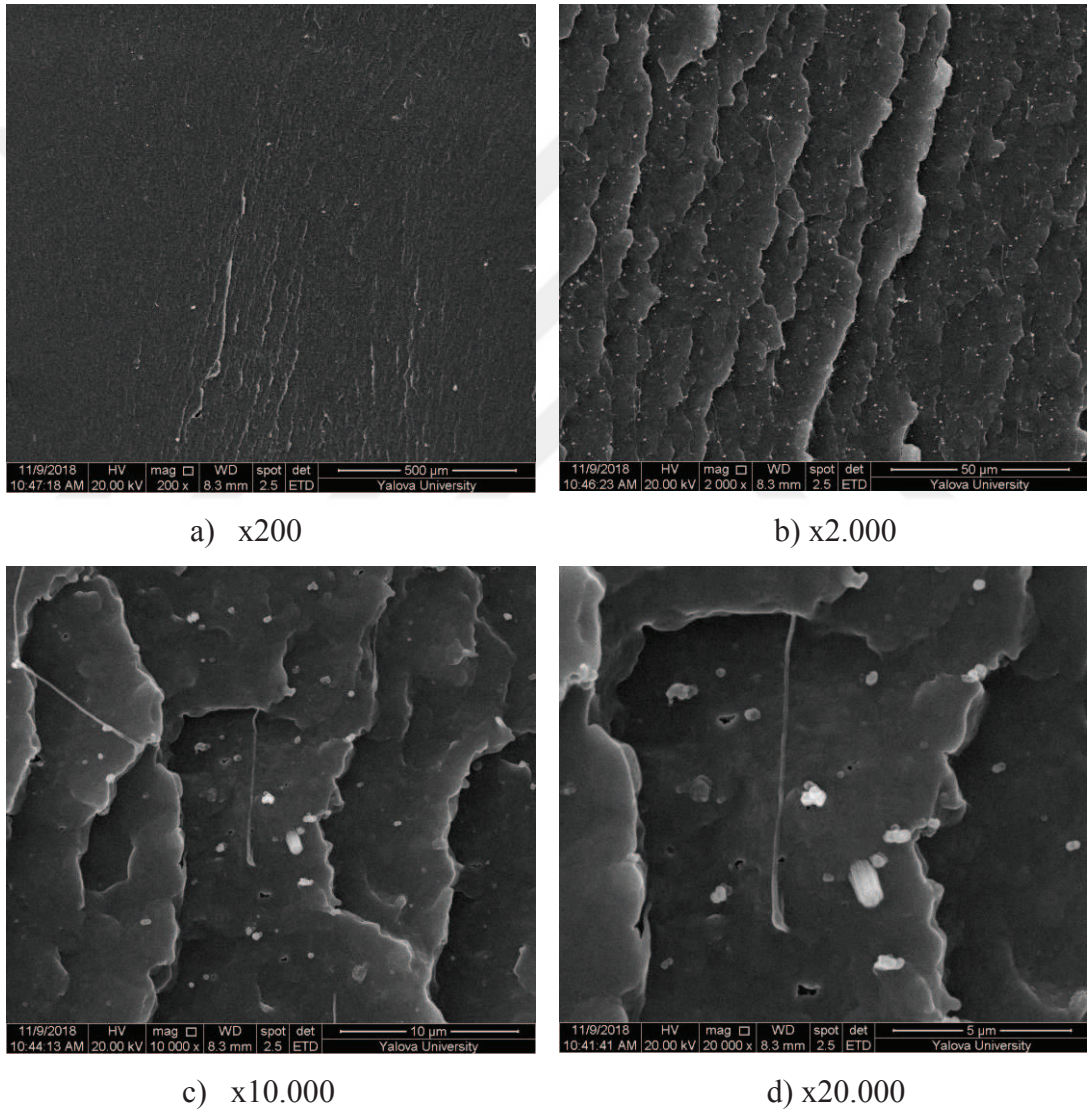
başlanmaktadır. % 1.5 çekirdekleştirici kullanımındaki x 200 büyütmedeki görseller incelendiğinde, kırık yüzey yapıları PP (ref) numuneye göre daha keskin, diğer bir deyişle ile referans numunenin daha az bir sünme göstererek kırıldığı anlaşılmaktadır. Sırası ile x 200, x 10.000, x 20.000 büyütme resimleri incelendiğinde bazı bölgelerde kullanılan katkının topaklanmaya başladığı görülmektedir. Bu durum ekstrüzyon prosesi sırasında etkin bir karıştırma elde edilemediği ya da katkı morfolojisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Darbe testi sonucu olan Çizelge 4.3 ve tokluk grafiği olan Şekil 4.3' te PPNA15 kodlu numune değerlerindeki düşüşler homojen olmayan iç yapıdan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.16 : PPNA15 numesine ait farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafları.

Şekil 4.17' de PPNA20 kodlu numuneye ait dört farklı büyütmedeki SEM görüntüleri yer almaktadır. PP (ref) numuneye ait x 200 büyütmedeki resim ve PPNA20 kodlu numune ait aynı ölçekteki büyütme resimlerin birlikte incelendiğinde,

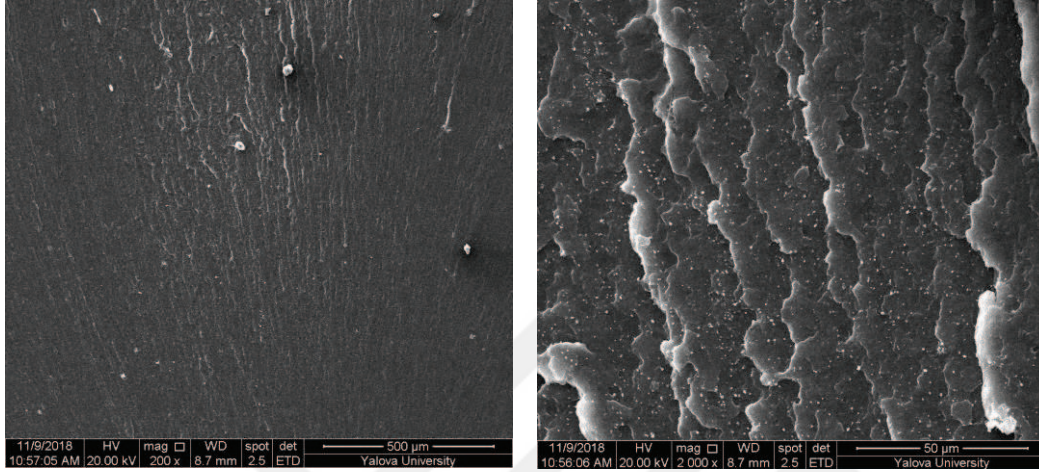
çekirdekleştirici katkı içeren numunenin daha düzgün kırık yüzeylere sahip olduğu görülmektedir. X 2.000 büyütmede açıkça anlaşılacağı üzere ÇA katkısı numune içerisinde oldukça iyi bir homojen dağılım göstermiştir. PPNA20 kodlu numuneye ait olan diğer resimlerde malzeme içerisinde topaklanma oluşmuş olsada x 2.000 görselinde de anlaşılacağı gibi genel dağılım oldukça iyidir. PPNA20 numunesine ait kırık yüzey görüntüleri PP (ref) numune göre daha az sünme ve daha keskin kırılmalar oluştuğunu göstermektedir. Bu durum malzemenin sertlik, elastisite modülü ve darbe mukavemeti gibi mekanik özelliklerde artış olduğunun göstergesi olup Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.6 bu durumu desteklemektedir.



Şekil 4.17 : PPNA20 numesine ait farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafları.

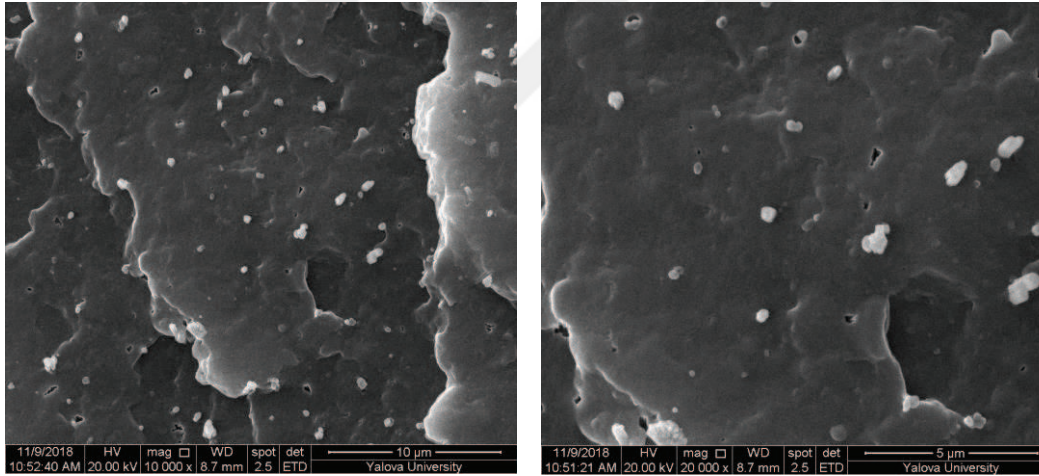
PPNA25 kodlu numuneye ait SEM görüntüleri Şekil 4. 18 verilmektedir. % 2.5 çekirdekleştirici ajan katkısı içeren PPNA 25 kodlu numune ait x 200 büyütmeli resim incelendiğinde çekirdekleştirici ajan katkılarının topaklanma eğiliminde olduğu

görülmektedir. Diğer büyütme görüntüleri olan x 10.000 ve x 20.000’ te topaklanma eğilimi çok daha net görülmektedir. Bu durum ideal ÇA katkı miktarının aşıldığı anlamına gelmektedir ki üretici firmanın vermiş olduğu ideal kullanım miktarıda % 2’ dir. Malzeme içerisinde meydana gelen doygunluk, kırık yüzey görüntülerindeki keskin kırılma noktalarındaki azalma, diğer bir deyiş ile sünerek kırılma eğilimi oluşturmaya başlamasına neden olmaktadır.



a) x200

b) x2.000



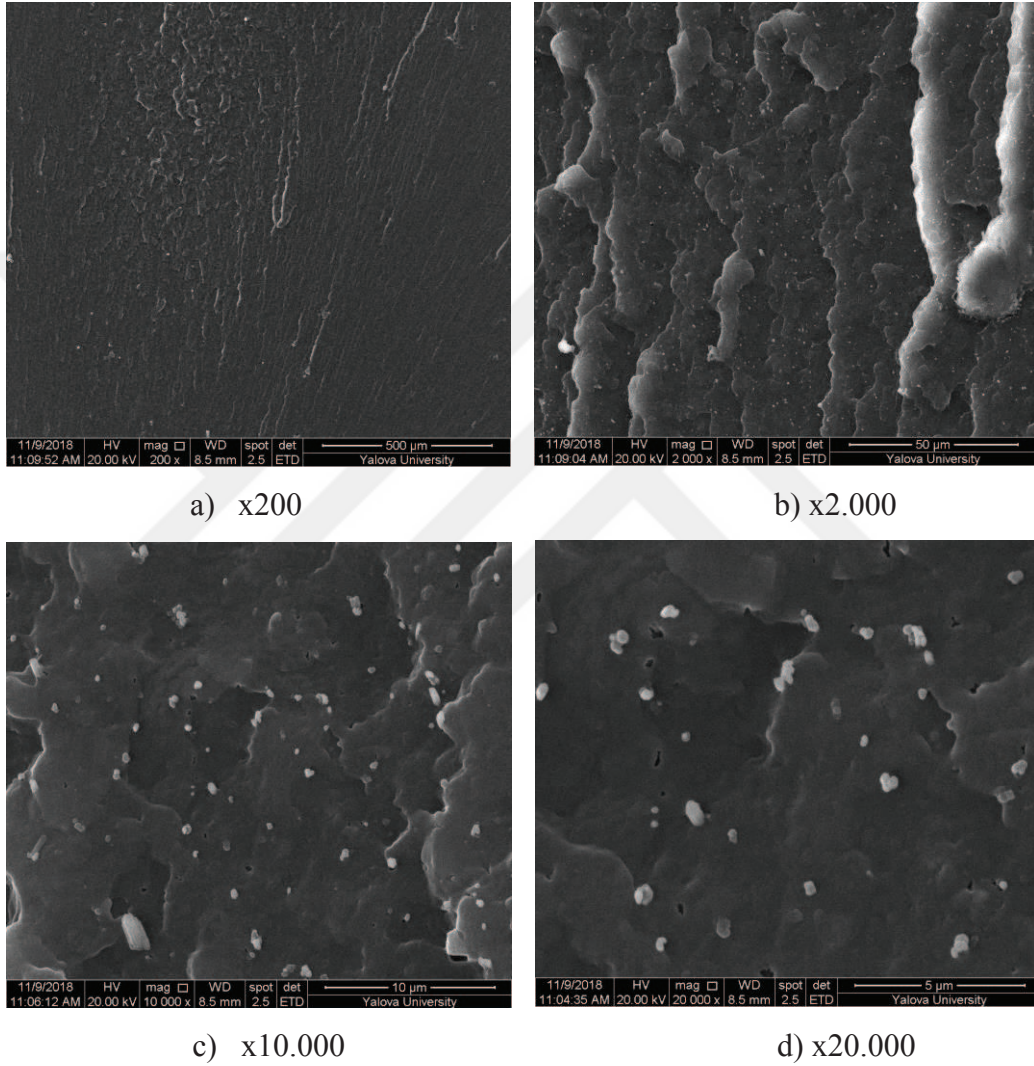
c) x10.000

d) x20.000

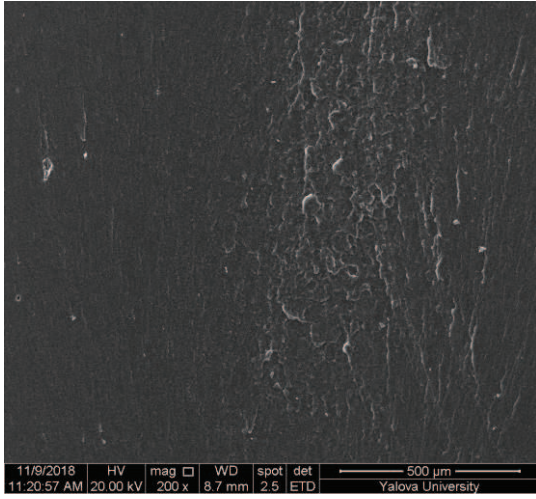
Şekil 4.18 : PPNA25 numesine ait farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafları.

Aşağıda PPNA30, PPNA40 ve PPNA 50 kodlu numunelere ait olan Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’ de SEM görüntüleri yer almaktadır. Üç numuneye ait olan görüntüler birlikte incelendiğinde, katkı miktarına bağlı olarak yapı içerisindeki homojen dağılımın son bulduğu ve topaklanmaların oluştuğu görülmektedir. Sırası ile x 2.000 büyütmeli görsellere ait kırık yüzey görüntülerinde keskin kırılmaların yerini sünerek kırılmaya bıraktığı anlaşılmaktadır. Çizelge 4.1’de ki çekme test sonuçları, Şekil 4.1’ de ki elastisite modülü değerlerindeki düşüş malme yapısında

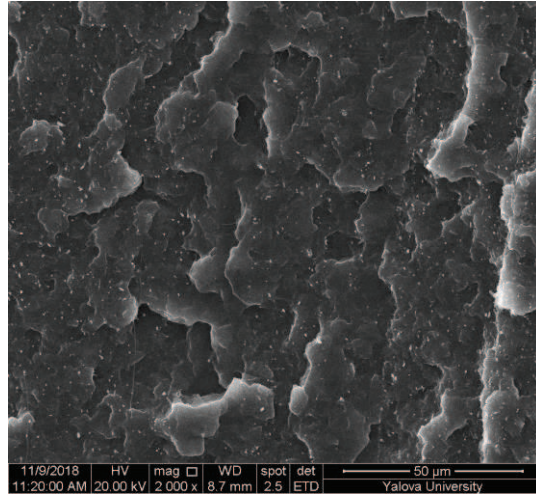
oluşan heterojen dağılım ile açıklanabilmektedir. Şekil 4.11’ de kristal lamel kalınlıklarında ve kristalizasyon derecesinde PPNA30, PPNA40 ve PPNA50 numunelerinde düşüş olmuştur. Bu durumu aşağıdaki SEM görüntüleri desteklemektedir. Çünkü malzeme içerisinde doygunluğa ulaşan ve topaklanan katkı malzemeleri, dışarıdan gelen etkilerde numunenin zayıf noktası gibi davranacaktır. Kullanılan katkı miktarındaki artış malzemenin mekanik özelliklerinde düşüşe neden olduğu gibi elde edilen ürünlerde de maliyet artışına neden olacaktır.



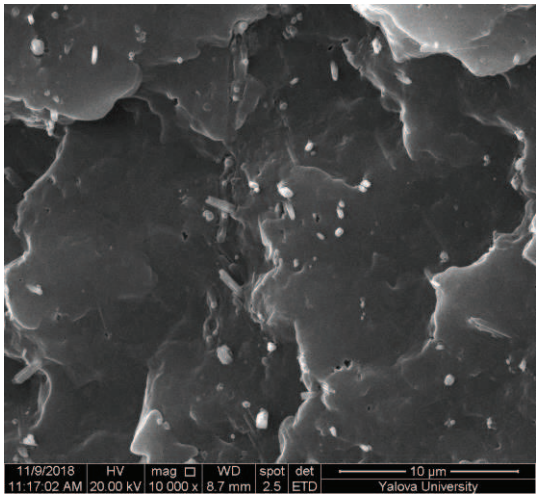
Şekil 4.19 : PPNA30 numesine ait farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları.



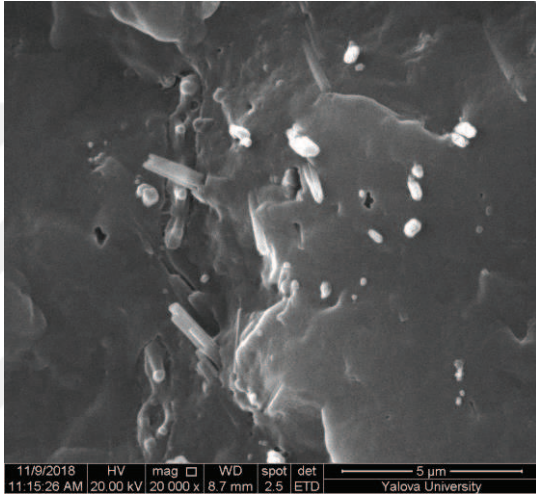
a) x200



b) x2.000

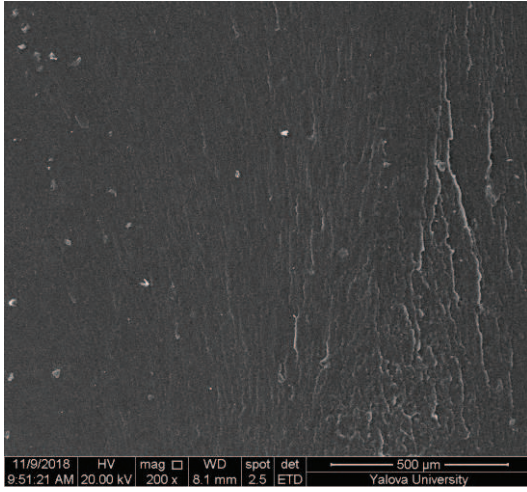


c) x10.000

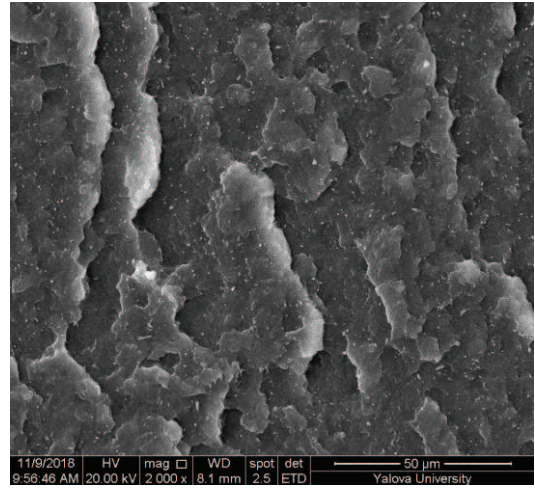


d) x20.000

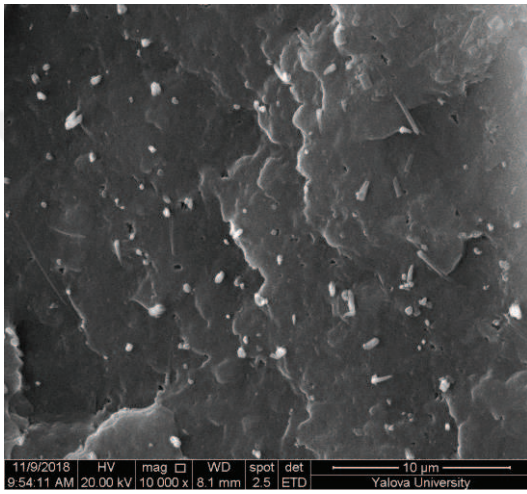
Şekil 4.20 : PPNA40 numesine ait farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafları.



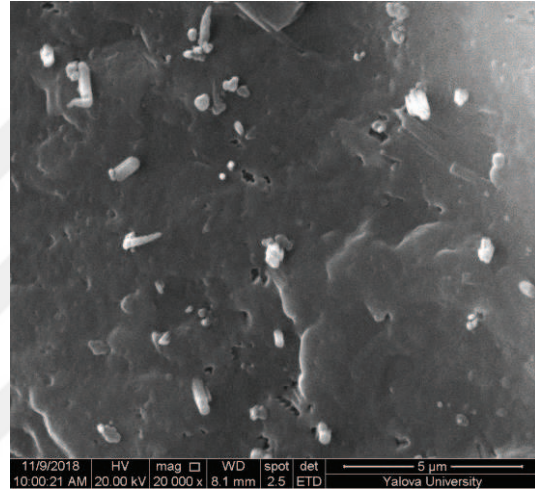
a) x200



b) x2.000



c) x10.000



d) x20.000

Şekil 4.21 : PPNA50 numesine ait farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafları.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; endüstride şeffaflaştırıcı olarak kullanılan ticari kodlu çekirdekleştirici ajan, PP içerisine farklı oranlarda katılmış ve PP' nin nihai ürün özellikleri (mekanik özellikleri ve oluşan mikroyapılar) deneysel olarak incelenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi açıklanabilir:

1. Farklı oranlardaki ÇA katkısı ve PP malzemenin harmanlanarak hazırlanan ve ekstrüzyon yöntemiyle granül haline getirilen karışımlardan enjeksiyon makinesinde başarılı bir şekilde test numuneleri üretilmiştir.
2. Referans numuneye ait test sonuçlarından elde edilen veriler, üreticinin belirttiği değerlerle uyumlu olarak elde edilmiştir.
3. ÇA katkısının mekanik özellikler, ısı özellikler ve mikroyapı üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir. ÇA katkısının oranı bu özellikleri büyük oranda etkileyerek farklılaştırmıştır.
4. ÇA kristallenme üzerinde etkilidir. ÇA miktarı arttıkça malzemenin tokluğunun ve kopma uzamasının düştüğü görülmüştür.
5. ÇA katkı miktarına bağlı olarak, malzemenin morfolojisi, kristallenme oranı, kristal lamel kalınlıkları, kristal çapları ve kristallenme yoğunluğunun farklılaştığı tespit edilmiştir. Sferülit yapısı incelenmemiş ancak diğer kristal özelliklerinde meydana gelen değişimlerden, sferülit yapısının da farklılaştığı düşünülmektedir.
6. ÇA katkısı malzemelerin eğme elastisite modülünü yükseltmiştir. ÇA katkısı %2 olduğunda malzemenin ÇA katkı miktarı açısından doyum noktasına ulaştığı ve en yüksek eğme elastisite modülü değerine ulaşıldığı tespit edilmiştir. ÇA katkı miktarı %2' yi aştığında eğme elastisite modülü düşme eğilimine girmiştir. Bu durumun kristal çap ve yoğunluktan kaynaklandığı benzer çalışmalarda rapor edilmiştir [3,7].

7. ÇA katkısı kristallenme ve kristal özellikleri üzerinde etkili olduğu için eğme mukavemet değerini arttırmıştır. Bunun ÇA katkısı ile daha rijit ve daha sert bir yapıya kavuşan malzemelerin eğilmeye karşı daha mukavemetli bir hale gelmesinden kaynaklandığı tespit edilmiştir.
8. Mikroyapı da meydana gelen değişimler ve yapı içerisindeki kristal bölgelerdeki artışa bağlı olarak malzemelerin ÇA kullanımı ile ideal sferülit boyutlarına ve sayılarına ulaşarak polimerin eğme mukavemetini ve eğme elastisite modülünü arttırdığı düşünülmektedir. Literatürde ÇA miktarı arttıkça kristallenmenin arttığı ve bununda eğme mukavemeti gibi mekanik özellikleri iyileştirdiği ifade edilmiştir [3,7].
9. ÇA kullanımı ile kristallenme özelliklerinde ve yoğunluklarındaki artış malzemelerin darbe mukavemetini beklediği gibi düşürmüştür. Özellikle ÇA katkı miktarı açısından kritik değer aşıldığında, darbe mukavemetinin belirgin şekilde düştüğü, sonuçların benzer değerlerde seyrettiği tespit edilmiştir. Bu durumun literatür ile uyumlu olduğu ve benzer sonuçların diğer araştırmacılar tarafından da rapor edildiği görülmüştür [10].
10. ÇA kullanımı malzemelerin yüzey sertliğini arttırmıştır. Referans numuneye göre ÇA katkılı numunelerde daha yüksek sertlik değerleri elde edilmiştir. Sertlik ölçüm sonuçlarının darbe testi sonuçları ve darbe testi sonrası kırık yüzeyden alınan malzemelerde yapılan mikroyapı incelemeleriyle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. ÇA katkılarının darbe dayanımının önemli olmadığı ancak aşınma ve çizilme dayanımı gerektiren uygulamalarda kullanılabileceği tespit edilmiştir.
11. ÇA katkı miktarı malzemelerin HDT sıcaklığı üzerinde etkili olmuştur. Referans numuneye göre, %2 ÇA katkılı numunelerde HDT sıcaklığında +17 °C daha yüksek bir artış meydana gelmiştir. Özellikle ısı yükleri altında çalışan malzemelerin deformasyon dayanımının artırılmasında ÇA' ların kullanılabileceği düşünülmektedir.
12. ÇA kullanımı ile VICAT yumuşama sıcaklığında kayda değer artışlar gözlemlenmiştir. Kristal yüzdeleri karşılaştırıldığında referans numunenin kristal yüzdesi diğer ÇA katkılı numunelere göre daha yüksek olsa da, ÇA katkılı numunelerdeki kristallenme yoğunluğu, kristal oluşum şekli ve

sayısının VICAT yumuşama sıcaklığı üzerinde etkili olduğu ve daha yüksek sıcaklık değerlerine ulaşılmasını sağladığı tespit edilmiştir.

13. DSC test sonuçlarından elde edilen verilerde açıkça görüleceği gibi, ÇA katkısı kristalizasyon yüzdeleri, kristal lamel kalınlıkları, kristal erime sıcaklıkları ve kristallenme sıcaklığı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Kristal erime sıcaklığının referans numune ile aynı değerlerde seyretmesi, işleme esnasında proses parametrelerinde önemli değişiklikler olmadan ÇA katkılı malzemelerin, ÇA katkısız malzemelerin aynı enjeksiyon parametreleriyle işlenmesini sağlayacaktır. Ancak kristallenme sıcaklığındaki değişimler açıkça göstermektedir ki, ÇA katkılı numunelerde kristallenme referans numuneye göre daha yüksek sıcaklıklarda başlayacağı için çevrim süresini önemli oranda azaltacaktır. Literatürde de benzer şekilde, ÇA katkısının türü ve miktarına göre çevrim süresinin değiştiği ve ÇA katkısız malzemelere göre önemli oranda çevrim süresinin azaltıldığı ifade edilmiştir [5,10,16,17].
14. ÇA katkısı ısıl özellikler üzerinde oldukça önemli bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. ÇA katkısı ile hazırlanan malzemeler, ısıl yükler altında daha uzun süre ve ÇA katkısız numunelere göre daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir. ÇA katkısı, çevrim süresini önemli oranda azaltarak, maliyeti yüksek ürünlerin daha ekonomik bir şekilde üretilmesine katkı sunacaktır. Ayrıca ÇA katkısı ile malzeme mikroyapılarının daha yüksek sıcaklıklarda bir düzene girmeye çalışmaları parça üzerindeki işleme sonrası oluşacak, çöküntü ve çarpılmaları da engelleyerek üretim hatalarının azaltılmasına katkı sağlayacaktır.
15. TGA grafikleri incelendiğinde, ÇA katkısı malzemenin bozunmaya başlama sıcaklıkları üzerinde olumlu etkiler yaptığı görülmüştür. ÇA katkısı kullanımı ile beraber artan bozunma sıcaklığı ürünlerin kullanım sıcaklıklarını arttırarak daha yüksek sıcaklıklarda daha az maliyetli ürünler elde edilmesine imkan sağlayacaktır. Çekirdekleştirici ajan kullanımı ile beraber plastik enjeksiyon proseslerinde sıcaklıktan kaynaklı malzeme bozunmalarında azaltacaktır. Ayrıca elde edilen ürünlerde yaşanan sıcaklık farklılıklarından kaynaklı çekme ve çarpılma gibi ürün hatalarında azaltılabileceği düşünülmektedir. En iyi sonuç üreticinin de önermiş olduğu % 2 ajan kullanımında elde edilmiştir.

16. SEM fotoğrafları incelendiğinde, ÇA katkısının yapı içerisinde homojen olarak dağıldığı, malzemeye ekstra mukavemet sağlayarak elastisite modülünü yükselttiği görülmüştür. ÇA katkısı %0,5 olan numunun yüzey şekillerinde belirgin bir yönlenme gözlemlenmezken, ÇA katkısı arttıkça yüzey şekillerinde yönlenmelerin başladığı ve yapının daha düzenli bir hale geldiği açıkça görülmektedir.

5.1 Öneriler

ÇA katkısı saf malzemelerin ısıl ve mekanik özelliklerinde önemli değişikliklere sebep olmuştur. Benzer şekilde geri dönüştürülmüş malzemelerdeki ısıl ve mekanik özellikler üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla benzer çalışmalar, geri dönüştürülmüş malzemeler üzerinde yapılarak, elde edilen sonuçlar bu çalışmadan elde edilen sonuçlarla karşılaştırılabilir. ÇA katkısının yüzey sertliğini artırması, malzemenin çizilme ve aşınma direncini yükseltecektir. Farklı oranlarda ve farklı türlerde ÇA katkısı ile farklı tür malzemelerin aşınma davranışı ve çizilme direncinde meydana gelen değişimler bir sonraki çalışmalarda, bu çalışma referans alınarak incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Karagöz, İ.**, 2014: Termoplastiklerin sürtünme kaynak özellikleri, Marmara Üni., İstanbul.
- [2] **Shelesh, K., Orang, H., Motallebi, M.**, 2012: The effects of adding nano-calcium carbonate particles on the mechanical and shrinkage characteristics and molding process consistency of pp/nano-CaCO₃ nanocomposites, Polypropylene, 19, pp. 357-367.
- [3] **Ferrage, E., Martin, F., Boudet, A., Petit, S., Fourty, G., Jouffret, F., Micoud, P., Parseval, P., Salvi, S., Bourgerette, C., Ferret, J., Saint-Gerard, Y., Buratto, S., Fortune J.P.**, 2002: Talc as nucleating agent of polypropylene:morphology induced by lamellar particles addition and interface mineral-matrix modelization, Journal of Materials Science, 37, pp. 1561 – 1573.
- [4] **Luo, B., Zhang, J., Wang, X., Zhou, Y., Wen J.**, 2006: Effects of nucleating agents and extractants on the structure of polypropylene microporous membranes via thermally induced phase separation, Elsevier, Deselination, 192, pp.142-150.
- [5] **A. N. Ivanov, E. V. Kalugina**, 2007: Modification of polypropylene. Part 1. Effect of nucleating agents, Plasticheskie massy, 2, pp. 37-39.
- [6] **Schöne, J., Kotter, I., Grellmann, W.**, 2012. Properties of polypropylene talc compounds with different talc particle size, Journal of elastics technology, 8, pp. 230-250.
- [7] **Katsuno, S., Yoshinaga, M., Kitade, S., Sanada, Y., Akiba, I., Sakurai, K., Masunaga, H.**, 2013: Crystallization kinetics of polypropylene containing a sorbitol nucleating agent, Polymer journal, 45, pp. 87-93.
- [8] **Zhang, X., Zhang D., Liu, T.**, 2012: Influence of nucleating agent on properties of isotactic polypropylene, Elsevier, 17, pp. 1829-1835.
- [9] **Sowinski, P., Piorkowska, E., Boyer, S., Haudin, J., Zapala, K.**, 2014: The role of nucleating agents in high-pressure-induced gamma crystallization in isotactic polypropylene, Colloid polym sci. DOI 10.1007/s00396-014-3445-z.
- [10] **Kucerova, J.**, 2008: Nucleating and clarifying agents for polymers, Univerzita Tomase Bati ve Zaline, Fakulta technologicka, Rusya.
- [11] **Cao, L., Su, D., Su, Z., Chen, X.**, 2014: Morphology, crystallization behavior and tensile properties of β -nucleated isotactic polypropylene fibrous membranes prepared by melt electrospinning, Chinese Journal of Polymer Science, Vol. 32, No. 9, pp. 1167-1175.

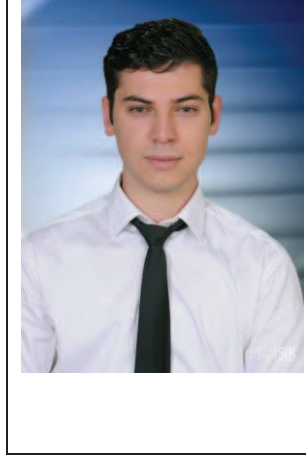
- [12] **Wang, S., W., Leng, Y., T., Jiang, J., Zheng, G., Q., Li, Q.,** 2015: Competition between α and β crystallization in isotactic polypropylene: effect of nucleating agents composition, Intern. Polymer Processing, 3, pp., 344-349, DOI:10.1002/app.33620.
- [13] **Simanke, A., G., Azeredo, A., P., Lemos, C., Mauler, R., S.,** 2016: Influence of nucleating agent on the crystallization kinetics and morphology of polypropylene, Scientific Technical, 26(2), pp.152-160.
- [14] **Alvalos-Belmontes, F., Ramos-de Valle, L., F., Espinoza- Martinez, A., B., Martinez-Colunga, J., G., Ramirez-Vargas, E., Sanches-Valdes, S., Ortiz-Cisneros, J., C., Martinez-Segovia, E., E., Beltran-Ramirez, F., I.,** 2016: Effect of different nucleating agents on the crystallization of Ziegler-Natta isotactic polypropylene, Universidad Autonoma de Coahuila, Mexico.
- [15] **Ammar, O., Bouaziz, Y., Haddar, N., Mnif, N.,** 2017: Talc as reinforcing filler in polypropylene compounds: effect on morphology and mechanical properties, Imedpub journals, Vol 3, No 1.8.
- [16] **Zhang, Y., F., He, B., Hou, H., H., Guo, L., H.,** 2017: Isothermal crystallization of isotactic polypropylene nucleated with a novel aromatic heterocyclic phosphate nucleating agent, Journal of Macromolecular Science, Part B, DOI:10.1080/00222348.2017.1385360.
- [17] **Cui, L., Wang, P., Zhang, Y., Zhang, L., Chen, Y., Wang, L., Liu, L., Guo, X.,** 2017: Combined effect of α -nucleating agents and glass fiber reinforcement on a polypropylene composite: a balanced approach, Royal Society of Chemistry, 7, 42783, DOI: 10.1039/c7ra08322j.
- [18] **Dotson, D., L.,** Anovel nucleating agent for polyethylene, Miliken&Company.
- [19] **Saçak, M.,** 2010: Polimer Kimyası, 5. Baskı, 2. Bölüm, pp., 79-93.
- [20] **Hitachi High-Tech,** 2008: DSC Measurement of Polypropylene, The effect of heat treatment on polymer crystallinity, TA no. 86, Tokyo, Japonya.
- [21] **Saçak, M.,** 2005: Polimer Teknolojisi, 1. Baskı, 7. Bölüm, pp., 171-172.
- [22] **Bulut, M.,** 2013: Termotropik sıvı kristal kopoliesterlerinin bazı endüstriyel polimerlerle blendlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu, Gazi Üni., Fen Bilimleri Ens., Ankara.
- [23] **Horvath, Z.,** 2014: Correlation between molecular architecture and properties in nucleated polypropylene, Budapest University of Technology and Economics, Budapeşte.
- [24] **Sahin, M.,** 2007: Betonla uyumlu polipropilen elyaf takviyeli kompozitlerin üretimi ve özellikleri, Marmara Üni., Fen Bilimleri Ens., İstanbul.
- [25] <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/polymers/index.php> 12.01.2018.
- [26] **Mark, J., E.,** 1998: Polymer Data Handbook, University of Cincinnati, Published by Oxford University Press, pp., 772-775, 780-786, 798-801.
- [27] **Peacock, A., J., Calhoun, A.,** 2006: Polymer chemistry properties and applications, Hanser Publishers, Munich, Hanser Gradner Publicaitons, Cincinnati, pp., 285-297.

- [28] **Leephakpreeda, T.**, 2004: Dynamic control of crystallinity in polymer film casting process, J. Sci. Technol., Vol. 26, No. 3, pp. 385-391. Termoplastiklerin sürtünme kaynak zellikleri, Marmara ni., İstanbul.
- [29] **Bernland, M., K.**, 2010: Nucleating and clarifying polymers, Eth Zurich, Sweden.
- [30] **Köse, E.**, 2006: Plastik enjeksiyon proses ve kalıp kaynaklı sorunların giderilmesi, İstanbul Teknik ni., Fen Bilimleri Enst., İstanbul.





ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Mesut KANDEMİR

**Doğum Yeri ve Tarihi: YALOVA 27.12.1991 Adres: Şehit Ömer Faydalı
Cad. Bayraktepe Mah. Elif Sok. 3/1
Merkez/YALOVA**

E-Posta: kndmrmesut@gmail.com

Lisans: Polimer Mühendisliği

Mesleki Deneyim ve Ödüller: - BENO Plastik Kalıp (12.2018 -)

- IQ Mühendislik Plastik Kalıp (10.2016-06.2017)

-Cosmo KOMPOZİT (02.2016-08.2016)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Kandemir, M., Karagöz, İ., 2018: Çekirdekleştirici ajan katkıları ile polipropilenin mekanik özelliklerinin değiştirilmesi ve kontrolü, 3. Uluslararası Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Kongresi, 04-05 Mayıs 2018.
- Kandemir, M., Karagöz, İ., 2018: Çekirdekleştirici ajan katkıları ile polipropilenin morfolojisinin değiştirilmesi, 3. Uluslararası Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Kongresi, 04-05 Mayıs 2018.