

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİPROPİLEN VE DOLGU MADDELERİ İLE HAZIRLANAN
KARIŞIMLARIN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Mehmet KODAL

Ana Bilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Danışman: Doç.Dr. Enver DEMİRHAN

KOCAELİ, 2009

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİPROPİLEN VE DOLGU MADDELERİ İLE HAZIRLANAN
KARIŞIMLARIN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Müh. Mehmet KODAL

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 15 Mayıs 2009

Tezin Savunulduğu Tarih: 29 Haziran 2009

Tez Danışmanı


Üye

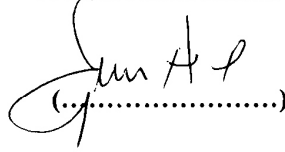
Üye

Doç.Dr.Enver DEMİRHAN

Prof.Dr.Emin ARCA

Yrd.Doç.Dr.Güralp ÖZKOÇ


(.....)


(.....)


(.....)

KOCAELİ, 2009

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Plastikler tüm dünyada cam, metal, kauçuk, ağaç, inorganik maddeler gibi malzemelerin yerine alternatif malzeme olarak veya bu malzemelerle birlikte kullanılan, geleceğin vazgeçilmez malzemesidir. Plastikler gelişen teknolojiye paralel olarak her gün yeni uygulamalara olanak sağlamaktadır. Gerek ekonomik, gerekse kolay uygulanabilir olması, plastiğin diğer malzemelere göre tüketimini hızla artırmakta ve plastik tüketiminin fazlalığı, ülkelerin gelişmişliğinin göstergelerinden birisi olarak değerlendirilmektedir. Bu tez çalışmasında, polipropilen içerisine çeşitli dolgu maddeleri (talk, kaolin, barit, kalsit ve zeolit) bir ekstrüder kullanılarak farklı kütleli yüzdelere katılmıştır. Elde edilen karışımlar enjeksiyonla kalıplanmış ve daha sonra bu kalıplardan test örnekleri hazırlanmıştır. Test örnekleri yardımıyla hazırlanan karışımların fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

Tez çalışmamda fikirleri ile beni yönlendiren ve destekleyen Doç.Dr. Enver DEMİRHAN'a teşekkür ederim.

Karışımların hazırlanması, kalıplanması, test numunelerinin hazırlanması ve fiziksel ve mekanik testlerin yapılmasında AR-GE Laboratuvarlarını kullanmama izin veren Elastron Kimya A.Ş.'nin değerli yöneticilerine, AR-GE Laboratuvarı personeline minnet duygularımı sunarım.

Hammadde temininde benden yardımlarını esirgemeyen Mikron's Mikronize Mineral Endüstrisi Tic. A.Ş.'nin ve Cam Elyaf San. A.Ş.'nin değerli yöneticilerine teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince bana her zaman destek olan, hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen Prof.Dr. Veli Deniz, Prof.Dr. Nilgün Akın, Yrd.Doç.Dr. Güralp Özkoç, Yrd.Doç.Dr. Nurhan Vatansever, Öğr.Gör. İnci Eroğlu, Öğr.Gör. Nilgün Turgut ve Öğr.Gör. Özkan Kafadar'a teşekkür ederim. Ayrıca deneylerde bana yardımcı olan sevgili öğrencim Melik Şeyhoğlu'na teşekkür ederim.

Bütün hayatım boyunca her zaman yanımda olan annem Şengül Kodal'a, babam Ömer Lütfi Kodal'a, kardeşim Şükriye Özgel'e, eniştem Nihat Özgel'e şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ	viii
SİMGELER	ix
ÖZET	xiv
İNGİLİZCE ÖZET	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Polimerler	3
2.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması	3
2.1.1.1. Endüstride kullanılan polimerik malzemelerin sınıflandırılması.....	3
2.1.1.2. Kaynağına göre polimerlerin sınıflandırılması	4
2.1.1.2.1. Organik polimerler	5
2.1.1.2.2. İnorganik polimerler	5
2.1.1.3. Monomer çeşidine göre polimerlerin sınıflandırılması	6
2.1.1.3.1. Homopolimerler	6
2.1.1.3.2. Kopolimerler	6
2.1.1.3.2.1. Ardışık kopolimer (alternatif kopolimer).....	6
2.1.1.3.2.2. Rastgele kopolimer (random kopolimer).....	6
2.1.1.3.2.3. Blok kopolimer.....	7
2.1.1.3.2.4. Aşı kopolimer (graft kopolimer)	7
2.1.1.3.3. Terpolimer.....	7
2.1.1.4. Polimer zincirinin şekline göre polimerlerin sınıflandırılması	8
2.1.1.4.1. Doğrusal polimerler	8
2.1.1.4.2. Dallanmış polimerler	8
2.1.1.4.3. Çapraz bağlı polimerler	8
2.1.1.5. Polimer zincirinin konfigürasyonuna göre polimerlerin sınıflandırılması	9
2.1.1.5.1. İzotaktik polipropilen	9
2.1.1.5.2. Ataktik polipropilen.....	9
2.1.1.5.3. Sindiotaktik polipropilen	9
2.1.1.6. Polimerlerin işleme şekillerine göre sınıflandırılması.....	10
2.1.1.6.1. Termosetler	10
2.1.1.6.2. Termoplastikler	10
2.1.2. Polimerlerde moleküller arası düzen.....	11
2.1.2.1. Amorf yapı.....	11
2.1.2.2. Kristal yapı.....	12
2.1.2.3. Yönlenmiş yapı	13
2.1.2.3.1. Soğuk çekme	13
2.1.2.3.2. Sıcak çekme	13
2.1.2.3.3. Islak çekme	14
2.1.3. Polimerlerin özellikleri.....	14

2.1.3.1. Mekanik özellikler.....	14
2.1.3.1.1. Viskoelastisite	14
2.1.3.1.1.1. Elastik deformasyon	14
2.1.3.1.1.2. Viskoz deformasyon.....	16
2.1.3.1.1.3. Viskoelastik deformasyon.....	16
2.1.3.1.2. Gerilim-gerinim eğrileri.....	17
2.2. Polipropilen	19
2.2.1. Üretimi.....	19
2.2.2. Polipropilenin genel özellikleri.....	21
2.2.3. Polipropilenin kullanım alanları	24
2.3. Dolgu Maddeleri	25
2.3.1. Dolgu maddeleri ve güçlendiricilerin etkisi	26
2.4. Dolgulu ve Güçlendirilmiş Polimerlerin Özellikleri.....	27
2.5. Kalsit	28
2.6. Talk	31
2.7. Kaolin	33
2.8. Baryum Sülfat.....	34
2.9. Zeolit	34
2.10. Silanlar.....	36
2.11. Literatür Araştırması	37
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	46
3.1. Kullanılan Hammaddeler.....	46
3.2. Zeolitin Silan Bağlayıcı Ajanlarla Yüzey Modifikasyonu İşlemi	50
3.3. Ekstrüzyon İşlemi	51
3.4. Enjeksiyonla Kalıplama İşlemi.....	56
3.5. Fiziksel Testler.....	59
3.5.1. Kül testi	59
3.5.2. Sertlik testi.....	60
3.5.3. Yoğunluk testi.....	61
3.5.4. Eriyik akış indisi (M.F.I.) testi.....	63
3.6. Mekanik Testler	64
3.6.1. Çekme testi	64
3.6.2. Darbe testi.....	65
3.6.3. Isı ile yaşlandırma testi.....	67
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	68
4.1. Fiziksel Test Sonuçları ve Tartışma.....	68
4.1.1. Kül testi	69
4.1.2. Sertlik testi.....	70
4.1.3. Yoğunluk testi.....	73
4.1.4. Eriyik akış indisi (M.F.I.) testi.....	77
4.2. Mekanik Test Sonuçları ve Tartışma	82
4.2.1. Uzama yüzdesi	84
4.2.2. Akma dayanımı	91
4.2.3. Darbe dayanımı	98
4.2.4. Isı ile yaşlandırma	104
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	131
KAYNAKLAR.....	135
ÖZGEÇMİŞ.....	143

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Polimer malzemelerde gerilme-uzama eğrileri.....	4
Şekil 2.2: Ardışık kopolimer	6
Şekil 2.3: Rastgele (random) kopolimer	6
Şekil 2.4: Blok kopolimer	7
Şekil 2.5: Aşı kopolimer	7
Şekil 2.6: Doğrusal polimerler	8
Şekil 2.7: Dallanmış polimerler.....	8
Şekil 2.8: Çapraz bağlı polimer	8
Şekil 2.9: İzotaktik polipropilen	9
Şekil 2.10: Ataktik polipropilen	9
Şekil 2.11: Sindiotaktik polipropilen	10
Şekil 2.12: Amorf yapı.....	12
Şekil 2.13: Kristal yapı.....	13
Şekil 2.14: İdeal elastik deformasyon.....	15
Şekil 2.15: İdeal viskoz deformasyon.....	16
Şekil 2.16: Viskoelastik deformasyon	17
Şekil 2.17: Polimerlere ait gerilim-gerinim eğrisi	18
Şekil 2.18: Polipropilen.....	21
Şekil 3.1: Deneylerde kullanılan ekstrüderin kesiti	53
Şekil 3.2: Deneylerde kullanılan ekstrüderin genel görünüşü.....	53
Şekil 3.3: Su banyosu ve kese bölümü.....	54
Şekil 3.4: Deneylerde kullanılan enjeksiyon kalıplama cihazı.....	57
Şekil 3.5: Deneylerde kullanılan enjeksiyon kalıplama cihazı.....	58
Şekil 3.6: Hazırlanan kalıplar ve test örnekleri	58
Şekil 3.7: Deneylerde kullanılan kül fırını	60
Şekil 3.8: Deneylerde kullanılan sertlik test cihazı	61
Şekil 3.9: Deneylerde yoğunlukların hesaplanması.....	62
Şekil 3.10: Deneylerde kullanılan M.F.I. test cihazı	64
Şekil 3.11: Deneylerde kullanılan çekme test cihazı	65
Şekil 3.12: Deneylerde kullanılan darbe test cihazı.....	66
Şekil 4.1: Dolgu maddesi içeren karışımların sertlik değişimleri	71
Şekil 4.2: İki dolgu maddesi içeren karışımların sertlik değişimleri	71
Şekil 4.3: Zeolit içeren karışımların sertlik değişimleri.....	72
Şekil 4.4: Yüzeysel epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların sertlik değişimleri	72
Şekil 4.5: Yüzeysel amino silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların sertlik değişimleri	73
Şekil 4.6: Yüzeysel amino silanla modifiye edilmiş 20 µm zeolit içeren karışımların sertlik değişimleri	73
Şekil 4.7: Dolgu maddesi içeren karışımların yoğunluk değişimleri.....	75
Şekil 4.8: İki dolgu maddesi içeren karışımların yoğunluk değişimleri	75
Şekil 4.9: Zeolit içeren karışımların yoğunluk değişimleri.....	76

Şekil 4.10: Yüzeyi epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların yoğunluk değişimleri	76
Şekil 4.11: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların yoğunluk değişimleri	77
Şekil 4.12: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 20 µm zeolit içeren karışımların yoğunluk değişimleri	77
Şekil 4.13: Dolgu maddesi içeren karışımların M.F.I. değişimleri	80
Şekil 4.14: İki dolgu maddesi içeren karışımların M.F.I. değişimleri	80
Şekil 4.15: Zeolit içeren karışımların M.F.I. değişimleri	81
Şekil 4.16: Yüzeyi epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların M.F.I. değişimleri	81
Şekil 4.17: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların M.F.I. değişimleri	82
Şekil 4.18: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 20 µm zeolit içeren karışımların M.F.I. değişimleri	82
Şekil 4.19: Dolgu maddesi içeren karışımların % uzama değerleri	89
Şekil 4.20: İki dolgu maddesi içeren karışımların % uzama değerleri	89
Şekil 4.21: Zeolit içeren karışımların % uzama değerleri	90
Şekil 4.22: Yüzeyi epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların % uzama değerleri	90
Şekil 4.23: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların % uzama değerleri	91
Şekil 4.24: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 20 µm zeolit içeren karışımların % uzama değerleri	91
Şekil 4.25: Dolgu maddesi içeren karışımların akma dayanımı değerleri	95
Şekil 4.26: İki dolgu maddesi içeren karışımların akma dayanımı değerleri	96
Şekil 4.27: Zeolit içeren karışımların akma dayanımı değerleri	96
Şekil 4.28: Yüzeyi epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların akma dayanımı değerleri	97
Şekil 4.29: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların akma dayanımı değerleri	97
Şekil 4.30: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 20 µm zeolit içeren karışımların akma dayanımı değerleri	98
Şekil 4.31: Dolgu maddesi içeren karışımların Izod darbe dayanımı değerleri	102
Şekil 4.32: İki dolgu maddesi içeren karışımların Izod darbe dayanımı değerleri	102
Şekil 4.33: Zeolit içeren karışımların Izod darbe dayanımı değerleri	103
Şekil 4.34: Yüzeyi epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların Izod darbe dayanımı değerleri	103
Şekil 4.35: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların Izod darbe dayanımı değerleri	104
Şekil 4.36: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 20 µm zeolit içeren karışımların Izod darbe dayanımı değerleri	104
Şekil 4.37: Poliolefinlerin degradasyon yolu	109
Şekil 4.38: Talk içeren karışımların ısı yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler	113
Şekil 4.39: Kaolin içeren karışımların ısı yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler	113
Şekil 4.40: Kalsit içeren karışımların ısı yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler	114

Şekil 4.41: Barit içeren karışımların ısıtma yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler	114
Şekil 4.42: Barit ve kaolin ikili kombinasyonunu içeren karışımların ısıtma yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler	115
Şekil 4.43: Barit ve kalsit ikili kombinasyonunu içeren karışımların ısıtma yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler	115
Şekil 4.44: Barit ve talk ikili kombinasyonunu içeren karışımların ısıtma yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler	116
Şekil 4.45: 20 µm zeolit içeren karışımların ısıtma yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler	116
Şekil 4.46: 225 µm zeolit içeren karışımların ısıtma yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler	117
Şekil 4.47: Yüzeyi epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların ısıtma yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler	117
Şekil 4.48: Yüzeyi epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların ısıtma yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler	118
Şekil 4.49: Yüzeyi epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların ısıtma yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler	118
Şekil 4.50: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların ısıtma yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler	119
Şekil 4.51: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların ısıtma yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler	119
Şekil 4.52: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların ısıtma yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler	120
Şekil 4.53: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 20 µm zeolit içeren karışımların ısıtma yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler	120
Şekil 4.54: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 20 µm zeolit içeren karışımların ısıtma yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler	121
Şekil 4.55: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 20 µm zeolit içeren karışımların ısıtma yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler	121
Şekil 4.56: Talk içeren karışımların ısıtma yaşlandırma sonucu akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler	122
Şekil 4.57: Kaolin içeren karışımların ısıtma yaşlandırma sonucu akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler	122
Şekil 4.58: Kalsit içeren karışımların ısıtma yaşlandırma sonucu akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler	123
Şekil 4.59: Barit içeren karışımların ısıtma yaşlandırma sonucu akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler	123
Şekil 4.60: Barit ve kaolin ikili kombinasyonunu içeren karışımların ısıtma yaşlandırma sonucu akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler	124
Şekil 4.61: Barit ve kalsit ikili kombinasyonunu içeren karışımların ısıtma yaşlandırma sonucu akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler	124
Şekil 4.62: Barit ve talk ikili kombinasyonunu içeren karışımların ısıtma yaşlandırma sonucu akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler	125
Şekil 4.63: 20 µm zeolit içeren karışımların ısıtma yaşlandırma sonucu akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler	125
Şekil 4.64: 225 µm zeolit içeren karışımların ısıtma yaşlandırma sonucu akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler	126

Şekil 4.65: Yüzeyi epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların ısıtılma sonrası akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler...	126
Şekil 4.66: Yüzeyi epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların ısıtılma sonrası akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler...	127
Şekil 4.67: Yüzeyi epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların ısıtılma sonrası akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler...	127
Şekil 4.68: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların ısıtılma sonrası akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler...	128
Şekil 4.69: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların ısıtılma sonrası akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler...	128
Şekil 4.70: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların ısıtılma sonrası akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler...	129
Şekil 4.71: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 20 µm zeolit içeren karışımların ısıtılma sonrası akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler...	129
Şekil 4.72: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 20 µm zeolit içeren karışımların ısıtılma sonrası akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler...	130
Şekil 4.73: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 20 µm zeolit içeren karışımların ısıtılma sonrası akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler...	130

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 2.1: Organik polimerlere örnekler	5
Tablo 2.2: İnorganik polimerlere örnekler	5
Tablo 2.3: Polipropilenin genel özellikleri	24
Tablo 2.4: Talkın kompozisyonu	31
Tablo 3.1: Deneylerde kullanılan talkın özellikleri	46
Tablo 3.2: Deneylerde kullanılan kalsitin özellikleri	47
Tablo 3.3: Deneylerde kullanılan kaolinin özellikleri	47
Tablo 3.4: Deneylerde kullanılan baritin özellikleri	47
Tablo 3.5: Deneylerde kullanılan zeolit özellikleri	48
Tablo 3.6: Deneylerde kullanılan PP'nin özellikleri	48
Tablo 3.7: Deneylerde kullanılan GAPTES'in özellikleri	49
Tablo 3.8: Deneylerde kullanılan GGPTMS'nin özellikleri	50
Tablo 3.9: Zeolit yüzey modifikasyonu	51
Tablo 3.10: Talk, kaolin, kalsit ve barit ile hazırlanan karışımlar ve isimlendirme	54
Tablo 3.11: Zeolit ile hazırlanan karışımlar ve isimlendirme	55
Tablo 3.12: Hazırlanan karışımlara ait ekstrüzyon şartları	55
Tablo 4.1: Fiziksel test sonuçları	68
Tablo 4.2: Mekanik test sonuçları	83
Tablo 4.3: Isıl yaşlandırma testi sonucu elde edilen kompozit malzemelerin 1. ve 3. gün sonunda % uzama değerlerinde ki değişimler	105
Tablo 4.4: Isıl yaşlandırma testi sonucu elde edilen kompozit malzemelerin 5. ve 7. gün sonunda % uzama değerlerinde ki değişimler	106
Tablo 4.5: Isıl yaşlandırma testi sonucu elde edilen kompozit malzemelerin 1. ve 3. gün sonunda akma dayanımı değerlerinde ki değişimler	107
Tablo 4.6: Isıl yaşlandırma testi sonucu elde edilen kompozit malzemelerin 5. ve 7. gün sonunda akma dayanımı değerlerinde ki değişimler	108

SİMGELER

- b : İzod darbe testi için test numunesinin genişliği, (mm)
E_C : İzod darbe testinde test numunesinin kırılırken absorbe ettiği enerji, (J)
G₀ : Isı ile yaşlandırma testinde malzemenin yaşlanmadan önceki akma direnci değeri, (N/mm²)
G₁ : Isı ile yaşlandırma testinde malzemenin yaşlanmadan sonraki akma direnci değeri, (N/mm²)
h : İzod darbe testi için test numunesinin kalınlığı, (mm)
L₀ : Isı ile yaşlandırma testinde malzemenin yaşlanmadan önceki % uzama değeri
L₁ : Isı ile yaşlandırma testinde malzemenin yaşlanmadan sonraki % uzama değeri
m : M.F.I. testi için kesilen parçaların ortalama kütlesi, (g)
m₀ : Kül testi için deney parçasının ağırlığı, (g)
m₁ : Kül testi için krozenin ağırlığı, (g)
m₂ : Kül testi için kroze+deney parçasının ağırlığı (test yapıldıktan sonra), (g)
M₁ : Yoğunluk testi için numunenin askı üzerindeki ağırlığı, (g)
M₂ : Yoğunluk testi için numunenin alkol içindeki ağırlığı, (g)
nm : nanometre
t : M.F.I. testi için kesme zaman aralıkları, (s)
T_g : Camsı geçiş sıcaklığı, (°C)
Q_A : Alkolün yoğunluğu, (g/cm³)
μm : Mikrometre

Alt İndisler

- A : Alkol
c : Doğruluk
g : Camsı

Kısaltmalar

- ABS : Akrilonitril-bütadien-stiren terpolimeri
Al₂O₃ : Alüminyum oksit
AMPTES : 3-aminopropiletoksisilan
BaSO₄ : Baryum sülfat
CaCO₃ : Kalsiyum karbonat
CaO : Kalsiyum oksit
DSC : Diferansiyel taramalı kalorimetri
Fe₂O₃ : Demir (III) oksit
FeO : Demir (II) oksit

GAPTES	: gama-Aminopropiltrioksisilan
GGPTMS	: gama-Glisidoksi propiltrimetoksisilan
H ₂ O	: Su
HDPE	: Yüksek yoğunluklu polietilen
ISO	: International organization for standardization
K ₂ O	: Potasyum oksit
LDPE	: Alçak yoğunluklu polietilen
LLDPE	: Lineer alçak yoğunluklu polietilen
MgO	: Magnezyum oksit
mPE	: Metallocenle polimerize edilmiş polietilen
MgCO ₃	: Magnezyum karbonat
MnO	: Mangan oksit
M.F.R.	: Kütlesel akış hızı
MTES	: Metiltrioksisilan
MPTMS	: 3-mercaptopropiltrimetoksisilan
Na ₂ O	: Sodyum oksit
NaOH	: Sodyum hidroksit
PVC	: Poli(vinilklorür)
PS	: Polistiren
PEG	: Poli(etilenglikol)
PP	: Polipropilen
PP-g-MAH	: Maleik anhidrit aşılınmış polipropilen
PP+10T	: Küttelece %90 polipropilen ve %10 talk içeren karışım
PP+20T	: Küttelece %80 polipropilen ve %20 talk içeren karışım
PP+30T	: Küttelece %70 polipropilen ve %30 talk içeren karışım
PP+40T	: Küttelece %60 polipropilen ve %40 talk içeren karışım
PP+10K	: Küttelece %90 polipropilen ve %10 kaolin içeren karışım
PP+20K	: Küttelece %80 polipropilen ve %20 kaolin içeren karışım
PP+30K	: Küttelece %70 polipropilen ve %30 kaolin içeren karışım
PP+40K	: Küttelece %60 polipropilen ve %40 kaolin içeren karışım
PP+10C	: Küttelece %90 polipropilen ve %10 kalsit içeren karışım
PP+20C	: Küttelece %80 polipropilen ve %20 kalsit içeren karışım
PP+30C	: Küttelece %70 polipropilen ve %30 kalsit içeren karışım
PP+40C	: Küttelece %60 polipropilen ve %40 kalsit içeren karışım
PP+10B	: Küttelece %90 polipropilen ve %10 barit içeren karışım
PP+20B	: Küttelece %80 polipropilen ve %20 barit içeren karışım
PP+30B	: Küttelece %70 polipropilen ve %30 barit içeren karışım
PP+40B	: Küttelece %60 polipropilen ve %40 barit içeren karışım
PP+10B+20K	: Küttelece %70 polipropilen, küttelece %10 barit ve küttelece %20 kaolin içeren karışım
PP+20B+10K	: Küttelece %70 polipropilen, küttelece %20 barit ve küttelece %10 kaolin içeren karışım
PP+10B+20C	: Küttelece %70 polipropilen, küttelece %10 barit ve küttelece %20 kalsit içeren karışım
PP+20B+10C	: Küttelece %70 polipropilen, küttelece %20 barit ve küttelece %10 kalsit içeren karışım
PP+10B+20T	: Küttelece %70 polipropilen, küttelece %10 barit ve küttelece %20 talk içeren karışım

- PP+20B+10T : Küttelece %70 polipropilen, küttelece %20 barit ve küttelece %10 kalsit talk karışım
- PP + %1Z₁ : Küttelece %99 polipropilen ve küttelece %1 zeolit (20µm) içeren karışım
- PP + %3Z₁ : Küttelece %97 polipropilen ve küttelece %3 zeolit (20µm) içeren karışım
- PP + %6Z₁ : Küttelece %94 polipropilen ve küttelece %6 zeolit (20µm) içeren karışım
- PP + %1Z₂ : Küttelece %99 polipropilen ve küttelece %1 zeolit (225µm) içeren karışım
- PP + %3Z₂ : Küttelece %97 polipropilen ve küttelece %3 zeolit (225µm) içeren karışım
- PP + %6Z₂ : Küttelece %94 polipropilen ve küttelece %6 zeolit (225µm) içeren karışım
- PP + %1Z₂ + %2.5P₁ + %1S₂ : Küttelece %96,5 polipropilen, küttelece %1 zeolit (225µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %1 gama Aminopropiltrioksasilan içeren karışım
- PP + %3Z₂ + %2.5P₁ + %1S₂ : Küttelece %94,5 polipropilen, küttelece %3 zeolit (225µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %1 gama Aminopropiltrioksasilan içeren karışım
- PP + %6Z₂ + %2.5P₁ + %1S₂ : Küttelece %91,5 polipropilen, küttelece %6 zeolit (225µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %1 gama Aminopropiltrioksasilan içeren karışım
- PP + %1Z₂ + %2.5P₁ + %2S₂ : Küttelece %96,5 polipropilen, küttelece %1 zeolit (225µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %2 gama Aminopropiltrioksasilan içeren karışım
- PP + %3Z₂ + %2.5P₁ + %2S₂ : Küttelece %94,5 polipropilen, küttelece %3 zeolit (225µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %2 gama Aminopropiltrioksasilan içeren karışım
- PP + %6Z₂ + %2.5P₁ + %2S₂ : Küttelece %91,5 polipropilen, küttelece %6 zeolit (225µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %2 gama Aminopropiltrioksasilan içeren karışım
- PP + %1Z₂ + %2.5P₁ + %3S₂ : Küttelece %96,5 polipropilen, küttelece %1 zeolit (225µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %3 gama Aminopropiltrioksasilan içeren karışım
- PP + %3Z₂ + %2.5P₁ + %3S₂ : Küttelece %94,5 polipropilen, küttelece %3 zeolit (225µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %3 gama Aminopropiltrioksasilan içeren karışım

PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂	: Küttelece %91,5 polipropilen, küttelece %6 zeolit (225µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %3 gama Aminopropiltrietskksisilan içeren karışım
PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂	: Küttelece %96,5 polipropilen, küttelece %1 zeolit (20µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %1 gama Aminopropiltrietskksisilan içeren karışım
PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂	: Küttelece %94,5 polipropilen, küttelece %3 zeolit (20µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %1 gama Aminopropiltrietskksisilan içeren karışım
PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂	: Küttelece %91,5 polipropilen, küttelece %6 zeolit (20µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %1 gama Aminopropiltrietskksisilan içeren karışım
PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂	: Küttelece %96,5 polipropilen, küttelece %1 zeolit (20µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %2 gama Aminopropiltrietskksisilan içeren karışım
PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂	: Küttelece %94,5 polipropilen, küttelece %3 zeolit (20µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %2 gama Aminopropiltrietskksisilan içeren karışım
PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂	: Küttelece %91,5 polipropilen, küttelece %6 zeolit (20µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %2 gama Aminopropiltrietskksisilan içeren karışım
PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂	: Küttelece %96,5 polipropilen, küttelece %1 zeolit (20µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %3 gama Aminopropiltrietskksisilan içeren karışım
PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂	: Küttelece %94,5 polipropilen, küttelece %3 zeolit (20µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %3 gama Aminopropiltrietskksisilan içeren karışım
PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂	: Küttelece %91,5 polipropilen, küttelece %6 zeolit (20µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %3 gama Aminopropiltrietskksisilan içeren karışım
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁	: Küttelece %96,5 polipropilen, küttelece %1 zeolit (225µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %1 gama Glisidoksiopropiltrimetoksksisilan içeren karışım

- PP + %3Z₂ + %2.5P₁ + %1S₁ : Küttelece %94,5 polipropilen, küttelece %3 zeolit (225µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %1 gama Glisidoksiyopropiltrimetoksisilan içeren karışım
- PP + %6Z₂ + %2.5P₁ + %1S₁ : Küttelece %91,5 polipropilen, küttelece %6 zeolit (225µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %1 gama Glisidoksiyopropiltrimetoksisilan içeren karışım
- PP + %1Z₂ + %2.5P₁ + %2S₁ : Küttelece %96,5 polipropilen, küttelece %1 zeolit (225µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %2 gama Glisidoksiyopropiltrimetoksisilan içeren Karışım
- PP + %3Z₂ + %2.5P₁ + %2S₁ : Küttelece %94,5 polipropilen, küttelece %3 zeolit (225µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %2 gama Glisidoksiyopropiltrimetoksisilan içeren karışım
- PP + %6Z₂ + %2.5P₁ + %2S₁ : Küttelece %91,5 polipropilen, küttelece %6 zeolit (225µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %2 gama Glisidoksiyopropiltrimetoksisilan içeren karışım
- PP + %1Z₂ + %2.5P₁ + %3S₁ : Küttelece %96,5 polipropilen, küttelece %1 zeolit (225µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %3 gama Glisidoksiyopropiltrimetoksisilan içeren karışım
- PP + %3Z₂ + %2.5P₁ + %3S₁ : Küttelece %94,5 polipropilen, küttelece %3 zeolit (225µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %3 gama Glisidoksiyopropiltrimetoksisilan içeren karışım
- PP + %6Z₂ + %2.5P₁ + %3S₁ : Küttelece %91,5 polipropilen, küttelece %6 zeolit (225µm), küttelece %2,5 maleik anhidrit aşılannmış polipropilen ve hacimce %3 gama Glisidoksiyopropiltrimetoksisilan içeren karışım

- QAC : Kuaterner amonyum bileşikleri
 SBS : Stiren-bütadien-stiren blok kopolimeri
 SiO₂ : Silisyum dioksit
 SHMP : Sodyum hegzametafosfat
 SEM : Taramalı elektron mikroskopu
 TGA : Termogravimetrik analizör
 Y.Ö. : Yaşlanmadan önce
 Y.S. : Yaşlanmadan sonra

POLİPROPİLEN VE DOLGU MADDELERİ İLE HAZIRLANAN KARIŞIMLARIN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mehmet KODAL

Anahtar kelimeler: Polipropilen, Talk, Kaolin, Kalsit, Barit, Zeolit, Mekanik testler, Fiziksel testler, Silan Bağlayıcı

Özet: Bu çalışmada polipropilene çeşitli dolgu maddeleri katılarak mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ve maliyetinin azaltılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, dolgu maddesi olarak değişen kütleli yüzdelerde (%10-%40) talk, kaolin, kalsit, barit kullanılmıştır. Ayrıca, %1 ile %6 arasında değişen kütleli yüzdelerde ve farklı iki tanecik boyutunda zeolit kullanılmıştır. Zeolitin polipropilen ile olan uyumluluğunu geliştirmek ve kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek için, iki farklı türde ve üç farklı hacimsel oranda (%1, %2, %3) silan bağlayıcı ajanlarla (γ -aminopropiltrioksolan ve γ -glisidoksi-propiltrimetoksolan) yüzey işlemine tabi tutulmuştur.

Dolgu maddeleri ile polipropilen çift vidalı bir ekstrüder ile harmanlanmış, harmanlar ise enjeksiyon presi ile kalıplanmıştır. Elde edilen örnekler, darbe, çekme ve yaşlanma testi gibi mekanik testler ve sertlik, yoğunluk ve eriyik akış indeksi (M.F.I.) gibi fiziksel testlerle incelenmiştir.

Yapılan incelemeler sonucunda, beş katkı maddesinin de polipropilene eklenmesi ile sertlik, yoğunluk ve M.F.I. değerlerinin yükseldiği tespit edilmiştir. Elde edilen kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin polipropilenin saf hali ile kıyaslandığında düşük olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle düşük kütleli yüzdelerde kalsit kullanılması durumunda, darbe dayanımı değerlerinin polipropilenin saf haliyle benzer özellikler gösterdiği tespit edilmiştir. γ -aminopropiltrioksolan ile yüzey modifikasyonu yapılan zeoliti içeren kompozit malzemelerin akma dayanımı ve darbe dayanımı değerlerinde yükselmeler olduğu tespit edilmiştir. γ glisidoksi-propiltrimetoksolan kullanıldığında ise, sadece kütlece %1 zeolit ve hacimce %3 epoksi silan kullanılan karışımların akma dayanımı ve darbe dayanımlarında nisbi artışlar gözlemlenmiştir. Isı ile yaşlandırma testlerinde ise yaşlandırılan gün sayısı arttıkça kompozit malzemelerde degradasyonun arttığı tespit edilmiştir.

PREPARATION MIXTURES WHICH CONTAIN POLYPROPYLENE AND FILLERS, AND INVESTIGATING ITS PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES

Mehmet KODAL

Keywords: Polypropylene, Talc, Kaolin, Calcite, Barite, Zeolite, Mechanical Tests, Physical Tests, Silane Coupling Agents

Abstract: In this study, it is aimed to improve mechanical properties and reduce the cost of polypropylene by adding various fillers. For this purpose, talc, kaolin, calcite and barite (10-40 wt % filler loadings) were used. Besides, zeolite (1-6 wt % filler loadings) with two different particle sizes was used. To improve zeolite's harmony with polypropylene and to improve composite's mechanical properties, in two different kinds and three different volume ratio (%1, %2, %3) surface treating was performed with silane coupling agents (γ -aminopropyltriethoxysilane and γ glycidoxypropyltrimethoxysilane).

Fillers and polypropylene were blended with twin screw extruder, and the blends were moulded with injection press. The obtained samples were examined with mechanical tests (such as impact test, tensile test and aging test) and physical tests (such as hardness, density and melt flow index-M.F.I)

At the end of the researches it is ascertained that hardness, density and M.F.I. values were increased by addition of each fillers. It is observed that the mechanical properties of the obtained composite materials were low compared to pure polypropylene. Especially, for the usage of low loadings of calcite's impact strength were almost same with the pure polypropylene. Increases in yield strength and tensile strength properties of composite included zeolite which were surface treated with γ aminopropyltriethoxysilane were observed. For the usage of γ glycidoxypropyltrimethoxysilane with only 1 % loadings of zeolite and 3 % volume percentage of epoxy silane, yield strength and impact strength values of the mixture were relatively increased. For the thermal aging tests, it is observed that degradation of composites materials were increased according to increasing aging tests days.

1. GİRİŞ

Sentetik polimerlerin keşfedilmesinden önce insanlar temel ihtiyaçlarını odun, tuğla, çimento gibi maddelerden sağlamaktaydılar. 1930 yılında stiren-bütadien kauçuğunun üretimiyle başlayıp, 1936 yılında PVC üretimiyle devam eden ve çok hızlı bir şekilde gelişen polimer teknolojisine bağlı olarak insanların yaşantısında kullanılan ürünlerde de bir artış olmuştur.

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik ve termal özellikleri iyi, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, estetik, kimyasal açıdan inert ve korozyona direnci iyi olan maddelerdir. Bu tür pozitif özelliklerinden dolayı polimerler, endüstrinin pek çok dalında önemli kullanım alanı olan maddeler haline gelmiştir. Örneğin; gözlük camlarının yerini daha hafif ve kırma indisi camdan daha fazla olduğu için polikarbonat gözlük camları almıştır. Modern bir otomobilde; lastikler, lastik fiberleri, döşemeler ve boya hariç yaklaşık 150 kg polimer madde kullanılır. PVC kapı ve pencereler ucuz ve ısı yalıtımındaki avantajları nedeniyle binaların büyük bölümünde kullanılmaktadır.

Plastikler, monomerlerin polimerizasyon reaksiyonu sonucu oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı ve zincir yapılı makro moleküllerdir. Günümüzde büyük oranda petrol endüstrisine dayalı olan plastik sektöründe hızlı bir gelişme yaşanmakta ve yeni plastik türleri kullanıma sunulmaktadır. Plastikler tüm dünyada cam, metal, kauçuk, ağaç, inorganik maddeler gibi malzemelerin yerine alternatif malzeme olarak veya bu malzemelerle birlikte kullanılan, geleceğin vazgeçilmez malzemesidir. Plastikler gelişen teknolojiye paralel olarak her gün yeni uygulamalara olanak sağlamaktadır. Gerek ekonomik, gerekse kolay uygulanabilir olması, plastiğin diğer maddelere göre tüketimini hızla artırmakta ve plastik tüketiminin fazlalığı, ülkelerin gelişmişliğinin göstergelerinden birisi olarak kabul edilmektedir.

Kolay işlenebilirliği, dizayn esnekliğinin çok iyi olması ve estetik görünüşlerinin iyi olmasından dolayı güçlendirilmiş termoplastiklere olan ilgi hızla artmaktadır. Dolgular katı halde bulunan katkı maddeleridir. Kompozisyon ve yapı olarak plastik matrislerden farklıdır. Polimerlerin içine hacmini artırmak ya da özelliklerini iyileştirmek için katılırlar. İnert dolgu maddeleri, polimerlerin hacmini artırır ve fiyatını ise azaltır. Dolgu maddelerinin özelliklerini iyileştirmek için silan bağlayıcı ajanlar gibi yüzey modifiye edici maddelerle de kullanılırlar.

Bu çalışmanın amacı, çeşitli dolgu maddelerinin ve bu dolgu maddelerinin ikili karışımlarının bir termoplastik olan polipropilen içine katılmasıyla elde edilen polimer karışımlarının fiziksel ve mekanik özelliklerinin incelenmesidir. Polipropilene çeşitli dolgu maddeleri katılarak mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ve maliyetinin azaltılması amaçlanmıştır. Bu amaçla dolgu maddesi olarak değişik oranlarda talk, kaolin, kalsit, barit ve farklı iki tanecik boyutunda zeolit kullanılmıştır. Zeolit diğer dolgu maddelerinden farklı olarak farklı iki tür silan bağlayıcı ajanla yüzeyi modifiye edilerek polipropilen içerisine katılmıştır. Bu çalışmada, zeolitin bir dolgu maddesi olarak polipropilen ile karıştırılarak, elde edilen kompozit malzemenin mekanik özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Çeşitli dolgu maddeleri kullanılarak toplam 56 farklı kompozit malzeme hazırlanmıştır. Dolgu maddeleri polipropilene bir ekstrüder yardımıyla katılarak, hazırlanan karışımlar enjeksiyon yardımıyla kalıplanmış ve bu kalıplardan çeşitli test örnekleri hazırlanmıştır.

Hazırlanan karışımlara (polipropilen+dolgu maddesi), çekme, darbe dayanımı, sertlik, yoğunluk, kütleli akış hızı ve ısı yaşlandırma testleri yapılmıştır. Elde edilen test sonuçlarından, dolgu maddelerinin polipropilenin mekanik ve fiziksel özelliklerine etkisi incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerler

Polimer sözcüğü Yunanca poli (çok) ve meros (parça) kelimelerinin birleştirilmesiyle meydana gelmiştir.

Polimerler, küçük mol kütleli aynı ya da farklı tür monomer grupların benzer kovalent bağlarla bağlanarak meydana getirdiği, uzun zincirli ve büyük mol kütleli bileşiklerdir.

2.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerler çok farklı şekillerde sınıflandırılabilirler. Bu kısımda polimerlerin farklı sınıflandırılma türlerine örnekler verilmektedir.

2.1.1.1. Endüstride kullanılan polimerik malzemelerin sınıflandırılması

Endüstride kullanılan polimerler en genel şekliyle 4'e ayrılırlar.

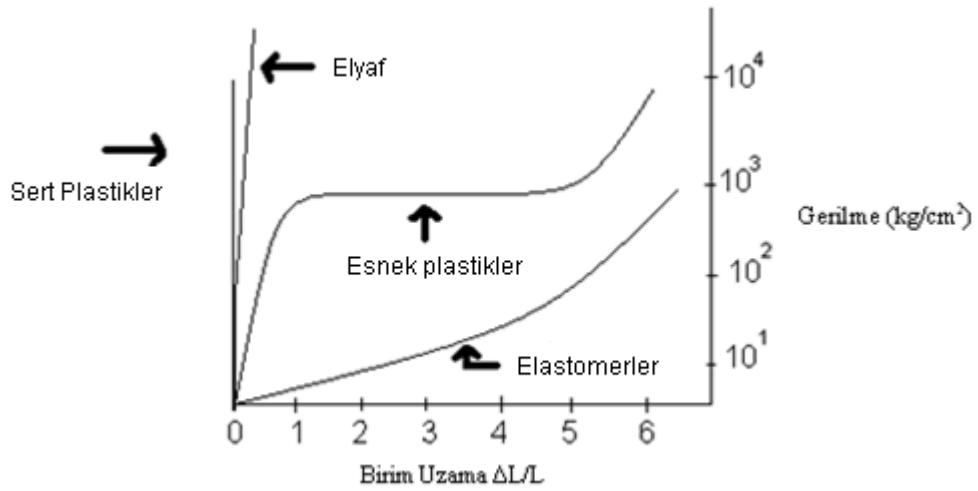
- * Elyaf (fiberler)
- * Sert plastikler
- * Esnek plastikler
- * Elastomerler

Kristallik derecesi çok yüksek olan, zincirleri arasında büyük çekim kuvvetleri bulunan ve polar gruplara sahip molekülleri bulunan polimerler elyaf olarak kullanılabilirler. Orlon, polihekzametilen adiopat (nylon 66), polietilen ve fiberglas gibi maddeler sentetik elyaflara örnek olarak verilebilirler [1].

Şekil değiştirmeye karşı büyük direnç gösteren sert plastiklere polistiren örnek gösterilebilir. Sert zincirlerin meydana getirdiği amorf yapıdaki polimerler sert plastikler verir. Polistirende, ana zincire bağlı olan büyük dallanmış gruplar, camsı geçiş sıcaklığının yüksek olmasına neden olarak, polimerin sert olmasını sağlar. Çapraz bağ yüzdesi fazla olan polimerler de sert plastik gibi davranırlar [1].

Polipropilen (PP) ve lineer alçak yoğunluklu polietilen (LLDPE) gibi plastikler esnek plastiklere örnek olarak verilebilir. Esnek plastiklerde kopma noktası elastomerler gibi büyük olmasına rağmen, uzama tersinir değildir. Uygulanan kuvvet ortadan kaldırıldığında polimer örneği başlangıçtaki durumuna geri dönmez [1].

Elastomerler, elastik özelliği olan polimerlerdir. Elastomerler, segment hareketlerine olanak sağlayan amorf yapıda maddelerdir. Gerilime maruz kaldıklarında, başlangıçtaki boyunun 5-10 katına kadar ve tersinir olarak uzarlar. Moleküller arası çekim kuvvetleri düşüktür. Şekil 2.1'de endüstride kullanılan polimer malzemelerin gerilme-uzama eğrileri görülmektedir [1].



Şekil 2.1: Polimer malzemelerde gerilme-uzama eğrileri [1]

2.1.1.2. Kaynağına göre polimerlerin sınıflandırılması

Kaynağına göre polimerler organik ve inorganik polimerler olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

2.1.1.2.1. Organik polimerler

Yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomlarını içeren organik monomerlerden sentezlenen polimerlerdir. Tablo 2.1’de organik polimerlere örnekler verilmektedir.

Tablo 2.1: Organik polimerlere örnekler [2]

POLİMERLER	MONOMERLER	POLİMER FORMÜLÜ
Polietilen	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-)_n$
Polipropilen	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2 - \text{CH}-)_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Poli(vinilklorür)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2 - \text{CH}-)_n \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Politetrafluoroetilen	$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$	$(-\text{CF}_2 - \text{CF}_2-)_n$
Polistiren	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2 - \text{CH}-)_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

2.1.1.2.2. İnorganik polimerler

Ana zincirde karbon atomu yerine, silisyum ve bor gibi periyodik tablodaki IV-VI grup elementleri yer alır. Organik polimerlerle kıyaslandığında, bağ enerjileri daha yüksek olan, daha sert ve ısıya çok daha dayanıklı polimerlerdir. Tablo 2.2’de inorganik polimerlere örnekler verilmektedir [2].

Tablo 2.2: İnorganik polimerlere örnekler [2]

POLİMER	POLİMER FORMÜLÜ
Polisülfür	$(-\text{S}-)_n$
Polisilan	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ (-\text{S}-)_n \\ \\ \text{H} \end{array}$

2.1.1.3. Monomer çeşidine göre polimerlerin sınıflandırılması

Monomer çeşidine göre ise polimerler 2'ye ayrılırlar.

2.1.1.3.1. Homopolimerler

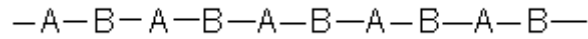
Bir polimer, tek bir monomer biriminin tekrarlanmasıyla oluşuyorsa bu homopolimer olarak adlandırılır. Örneğin, propilen grubunun tekrarlandığı polipropilen bir homopolimerdir.

2.1.1.3.2. Kopolimerler

Eğer polimerler iki farklı monomerin birleşmesinden oluşuyorsa kopolimer adını alır. Kopolimer ise kendi aralarında ardışık, rastgele, blok ve aşılı olmak üzere dört gruba ayrılırlar.

2.1.1.3.2.1. Ardışık kopolimer (alternatif kopolimer)

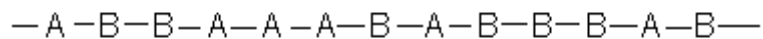
A ve B monomer birimleri polimer zincirleri boyunca bir A, bir B olacak şekilde sıralanırlar.



Şekil 2.2: Ardışık kopolimer

2.1.1.3.2.2. Rastgele kopolimer (random kopolimer)

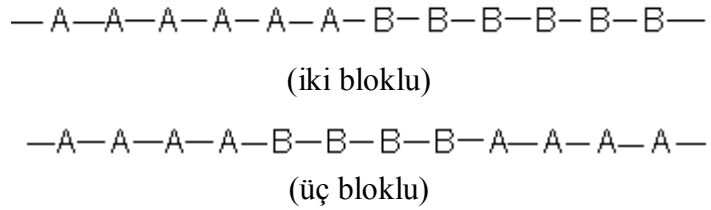
Kopolimeri oluşturan farklı iki monomer (A ve B), polimer zincirinde düzgün bir sıra izlemeden, gelişigüzel bir şekilde yer alırlar.



Şekil 2.3: Rastgele (random) kopolimer

2.1.1.3.2.3. Blok kopolimer

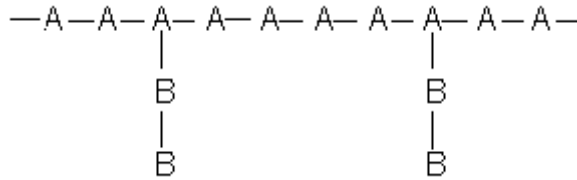
Bu kopolimerler, kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanmasıyla oluşur. A ve B gibi farklı iki monomerden oluşan iki bloklu bir kopolimerde zincirin bir tarafında A monomer bloğu, diğer tarafında ise B monomer bloğu bulunur. Zinciri tekrar A monomerlerinden oluşan bir blok izlerse üç bloklu kopolimer meydana gelir.



Şekil 2.4: Blok kopolimer

2.1.1.3.2.4. Aşı kopolimer (graft kopolimer)

Bir homopolimer zinciri üzerinden, ana zincirden farklı bir kimyasal yapıya sahip olan diğer bir homopolimer zincirinin dallanmasıyla oluşan polimerdir [3].



Şekil 2.5: Aşı kopolimer

2.1.1.3.3. Terpolimer

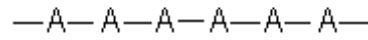
Bir polimer zincirinde kimyasal yapıları farklı üç monomer bulunursa bu tür polimere terpolimer denir. Örneğin; akrilonitril, bütadien ve stirenden oluşan ABS terpolimeri [4].

2.1.1.4. Polimer zincirinin şekline göre polimerlerin sınıflandırılması

Polimer zincirinin şekline göre polimerler doğrusal, dallanmış veya çapraz bağlı olabilirler.

2.1.1.4.1. Doğrusal polimerler

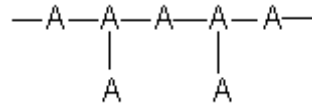
Ana zincirleri üzerindeki atomlarla sadece yan grupların olduğu polimer tipidir.



Şekil 2.6: Doğrusal polimerler

2.1.1.4.2. Dallanmış polimerler

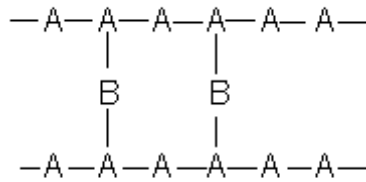
Ana zincirlerinde kendi kimyasal yapıları ile özdeş kovalent bağlarla bağlı yan dalları olan polimer tipidir.



Şekil 2.7: Dallanmış polimerler

2.1.1.4.3. Çapraz bağlı polimerler

İki farklı polimer zincirinin farklı uzunluktaki zincir araları ile birbirlerine bağlandıkları polimer tipidir [1,2,3].



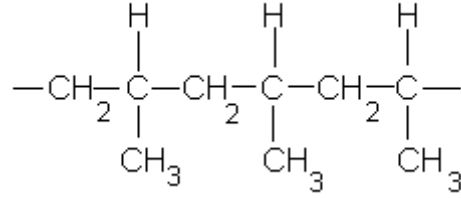
Şekil 2.8: Çapraz bağlı polimer

2.1.1.5. Polimer zincirinin konfigürasyonuna göre polimerlerin sınıflandırılması

Polimer zincirlerinin konfigürasyonuna göre polimerler; izotaktik, ataktik ya da sindiotaktik şekilde olabilirler.

2.1.1.5.1. İzotaktik polipropilen

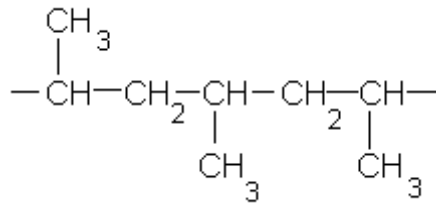
-CH₃ radikallerinin tümü üç boyutlu düzlemde tek bir tarafta sıralanırlar. Diğer düzlemde ise -H radikalleri vardır. İzotaktik polimer kristal yapıda bir polimerdir [5,6].



Şekil 2.9: İzotaktik polipropilen

2.1.1.5.2. Ataktik polipropilen

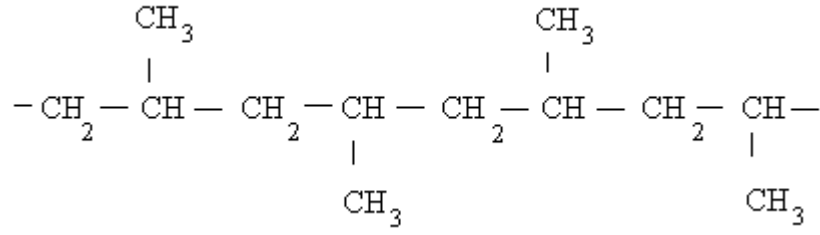
-CH₃ radikalleri üç boyutlu düzlemde rastgele sıralanmıştır. Amorf yapıda bir polimerdir ve heptan, hekzan gibi çözücülerde çözünürler [5,6].



Şekil 2.10: Ataktik polipropilen

2.1.1.5.3. Sindiotaktik polipropilen

-CH₃ radikalleri üç boyutlu düzlemde bir üstte bir altta yer alacak şekilde dizilirler. Kristal yapıdadır ve ksilende çözülür [5,6].



Şekil 2.11: Sindiotaktik polipropilen

2.1.1.6. Polimerlerin işleme şekillerine göre sınıflandırılması

Polimerler işleme yöntemlerine göre, başka bir ifadeyle ısıya karşı veya çözücülerle etkileştiklerinde gösterdikleri davranışa göre iki sınıf altında sınıflandırılırlar.

2.1.1.6.1. Termosetler

Termosetler, ısıtıldıklarında sertleşen ve bu halini sonsuza dek koruyan plastiklerdir. Yüksek oranda çapraz bağ içerirler. Termoplastiklerin aksine, ısıtıldıklarında yumuşamaz ve erimezler. Sıcaklık artırılmaya devam ederse ısıl bozunmaya uğrarlar ve kimyasal olarak parçalanırlar. Bu nedenle ısı ile sertleşen anlamına gelen termoset ismini almışlardır. Ana zincirler birbirine sağlam bağlarla bağlandığından dolayı, zincirlerin birbirlerinden bağımsız olarak hareket etmesi mümkün değildir. Çözücülerde çözünmezler [2,4,7,8].

Termoset plastikler reaksiyon sırasında ve hala sıvı halde iken kalıplanarak çeşitli şekilde formlara getirilir. Fenol-formaldehit, üre-formaldehit, melamin-formaldehit polimerleri termosetlere örnek olarak verilebilirler [2,4,7,8].

2.1.1.6.2. Termoplastikler

Termoplastikler, ısıtıldıklarında yumuşayan, soğutulduklarında tekrar sertleşen plastik grubudur. Zincir içinde kovalent, zincirler arasında ise hidrojen bağlarına sahiptirler. Bütün polimerler düşük sıcaklıklarda yüksek bir katılık gösterirler ve gevrektiler. Termoplastikler tekrar tekrar eritilebilirler ve çözülebilirler. Bu da çevre koruma açısından özel bir önem taşır. T_g sıcaklığı üzerinde zincir molekülleri belirli

bir ısı hareketlilik kazanır. Böylece madde daha kolay bükülebilir hale gelir ve süneleşir. Ancak sekonder bağlar ve hareket sonucu meydana gelen düğümlenmeler kaymayı engeller, malzeme termo-elastik duruma geçer. Termoplastik malzemelerin elastik modülü, mukavemeti ve sünekliliği sıcaklığa göre değişir. Sıcaklık daha da yükselirse, primer bağlar teker teker çözülmeye başlar, molekül zincirleri parçalanır ve düşük moleküllü maddeler haline geçer. Madde hasara uğrar. Termoplastik polimerlerin çeşitlerinin çok fazla olmasına rağmen matris olarak kullanılan polimerler sınırlıdır. Termoplastikler düşük sıcaklıklarda sert halde bulunurlar ısıtıldıklarında yumuşarlar. Termosetlere göre matris olarak kullanımları daha az olmakla birlikte üstün kırılma tokluğu, hammaddenin raf ömrünün uzun olması, geri dönüşüm kapasitesi ve sertleşme prosesi için organik çözücülere ihtiyaç duyulmamasından dolayı güvenli çalışma ortamı sağlaması gibi avantajları bulunmaktadır. Bunun yanı sıra şekil verilen termoplastik parça işlem sonrası ısıtılarak yeniden şekillendirilebilir. Oda sıcaklığında katı halde bulunan termoplastik, soğutucu içinde bekletilmeden depolanabilir. Termoplastikler, yüksek sertlik ve çarpma dayanımı özelliğine de sahiptirler [4,7,8].

Bugün dünyada en çok üretilen ve çok sayıda kullanım alanı bulunan termoplastiklere; yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), alçak yoğunluklu polietilen (LDPE), polipropilen (PP), polikarbonat, polibütlen, poliüretan, selülozikler, ABS, poli(fenilen sülfid), poliakrilat ve naylon örnek olarak verilebilir [4,7,8].

2.1.2. Polimerlerde moleküller arası düzen

Polimerler; katı, sıvı veya çözelti halinde bulunabilmelerine rağmen, bu durumların her birinde farklı yapılar gösterirler. Isıl, mekanik ve fiziksel özellikleri yapı ile yakından ilgilidir. Katı haldeki bir polimerde üç temel moleküller arası düzen söz konusudur. Bunlar amorf, kristal ve yönlendirilmiş yapıdır.

2.1.2.1. Amorf yapı

Amorf yapıdaki polimerlerde, polimer zincirleri herhangi bir yapısal düzen göstermezler. Moleküller arasında kendini tekrarlayan, düzenli boşluklar ve

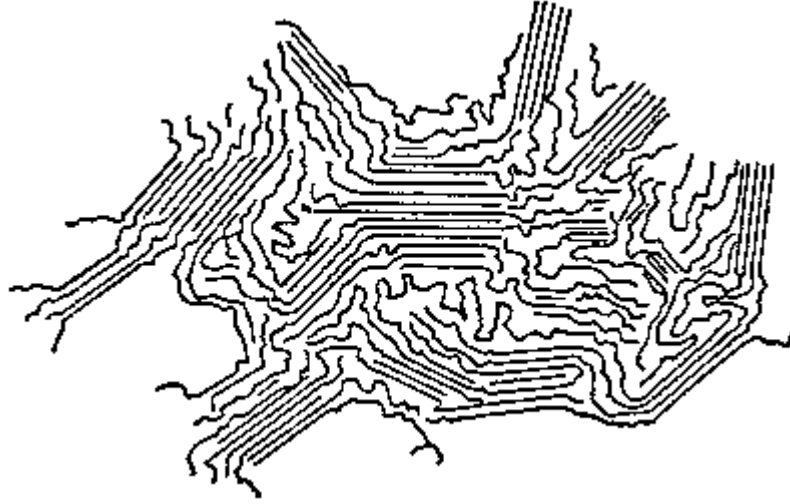
mesafeler bulunmaz. Amorf yapıdaki polimerler, karışık ve dağınık durumda bulunan, düzenli olarak bir arada bulunmayan polimer zincirleri içerirler. Yapı içinde polimer molekülleri ve segmentleri sürekli hareket halindedirler. Zincirler bir konformasyondan diğerine rastgele dönme ve bükülme hareketleri sergilerler [3,9].



Şekil 2.12: Amorf yapı [3]

2.1.2.2. Kristal yapı

Kristal yapılı polimerlerde, polimer zincirinin tamamı düzenli bir şekilde dizilmez. Moleküller arasında kendi kendini tekrar eden, düzenli boşluklar ve mesafeler, polimer zincirinin ancak bazı bölümlerinde bir araya gelerek ve bunların düzenli bir biçimde dizilmesiyle oluşabilmektedir. Bu şekilde, üç boyutlu ve düzenli yapılar, polimer yapı içerisinde oluşabilmektedir. Polimerler, diğer kristal yapıdaki ve küçük molekül ağırlıklı klasik organik maddelerin tam düzenli yapısına, zincirlerinin uzunluğu sebebiyle ulaşamazlar. Kristal derecesi yüksek polimerlerde dahi belirli oranda amorf (düzensiz) bölgelerin bulunması, zincir dolanmaları ve üst üste binmeler gibi nedenlerin bir sonucudur. Polimerden polimere toplam hacmin %5 ila %15'i arasında değişebilen bu düzensiz bölgeler polimer maddenin amorf kısmını oluşturur [9].



Şekil 2.13: Kristal yapı [1]

2.1.2.3. Yönlenmiş yapı

Yönlenme olayı; polimerik fiber ve filmlerde gözlenen bir yapı şeklidir. Rastgele yönlenmede, amorf ve kristalin bölgenin oluşumu erimiş bir polimerin soğutulması ile meydana gelir. Katılaşma esnasında, polimerik malzeme çekilirse, polimer zincirleri çekme yönüne doğru yönlenirler. Yönlenmenin meydana gelebilmesi için yapı içinde zincirlerin belli bir hareketliliğe sahip olması gerekir. Hareketlilik amorf bölgelerde olduğu için yönlenme amorf bölgeler üzerinden gerçekleşir. Kristalin bir yapıda, yeteri kadar amorf bölge bulunmazsa yönlenme gerçekleşmez [2,3,10].

Yönlenme; soğuk, sıcak ve ıslak çekme olarak üç şekilde yapılır.

2.1.2.3.1. Soğuk çekme

Genellikle camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altında yapılan çekme işlemine soğuk çekme denir. Hem amorf hem de yarı kristalin polimerlere soğuk şekil verme işlemi uygulanabilir [3,10,11].

2.1.2.3.2. Sıcak çekme

Sıcak çekme, genellikle camsı geçiş sıcaklığının hemen üzerinde yapılan çekme işlemine verilen addır. Çekme işlemi biter bitmez yapılan soğutma ile yönlenme

korunur. Kauçuklarda yapılan işleme benzer bir şekilde yönlenmeden sonra yapılan çapraz bağlama olayı da yönlenmeyi koruyucu bir faktördür.

2.1.2.3.3. Islak çekme

Islak çekme, camsı geçiş sıcaklığından önce bozulan polimerlerin yönlendirilebilmeleri için yapılan çekme yöntemidir. Uygun bir solventin polimer malzemeye emdirilmesi ile yapılır [3,10].

2.1.3. Polimerlerin özellikleri

2.1.3.1. Mekanik özellikler

Polimerik malzemeler, işleme tekniklerine, kullandıkları çevre koşullarına ve yapılarına bağlı olarak değişen mekanik özellikler gösterirler. Hangi alanda kullanılacaklarına bağlı olarak, polimerik malzemelerin belirli bir sertlik ve sağlamlıkta olması ve mekanik özelliklerini istenilen süre koruyabilmesi gerekir [2,3].

Polimerik malzemelerin en önemli özelliği mekanik özelliklerinin sıcaklık ve zamana bağlı olmasıdır. Genel olarak, dış kuvvetlerin etkisiyle meydana gelen uzama, akma, kopma, darbe vb. gibi deformasyonlar polimerik malzemelerin mekanik özelliklerine örnek olarak verilebilir [2,3].

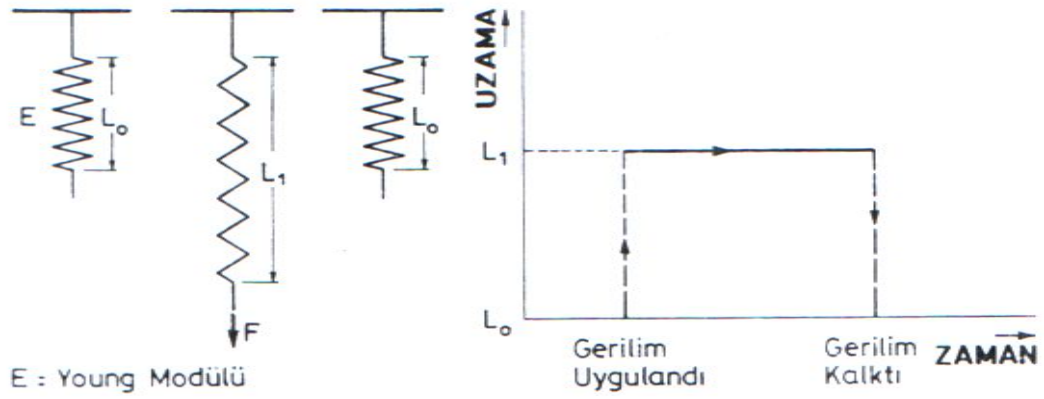
2.1.3.1.1. Viskoelastisite

2.1.3.1.1.1. Elastik deformasyon

Elastik şekil değiştirme, malzemeye bir kuvvet uygulandığında malzemeye ait atomların komşularından ayrılmadan aralarındaki uzaklığın değişmesi olayıdır. Malzemeye uygulanan kuvvet ortadan kaldırıldığında, malzeme kuvvet uygulanmadan önceki boyutuna geri dönüyorsa bu tür şekil değişimine elastik

deformasyon denir. Elastik deformasyonda atomlar arasındaki bağlar bir yay gibi davranırlar ve şekil değiştirme esnasında kopmazlar [12].

Gerinim, bir malzemenin geometrik durumundaki değişikliklerdir. Gerilim ise, malzeme içinde, dış kuvvetleri dengelemek için oluşan tepkidir [12].



Şekil 2.14: İdeal elastik deformasyon [3]

Şekil 2.14’de görüldüğü gibi, uzunluğu L_0 olan bir yaya bir F kuvveti uygulandığında (gerilim uygulanınca) boyu uzayarak L_1 boyuna ulaşır. Gerilim ortadan kaldırılınca uzama-zaman grafiğinde de görüldüğü gibi yine hızlı bir şekilde orijinal uzunluğu olan L_0 ’a geri döner. Hook kanunu olarak bilinen bu ideal elastik davranış şekli aşağıdaki matematiksel bağıntı ile ifade edilir.

$$\gamma = \left(\frac{1}{G}\right)s \quad (2.1)$$

γ : Kayma hızı

G : Elastik modülü

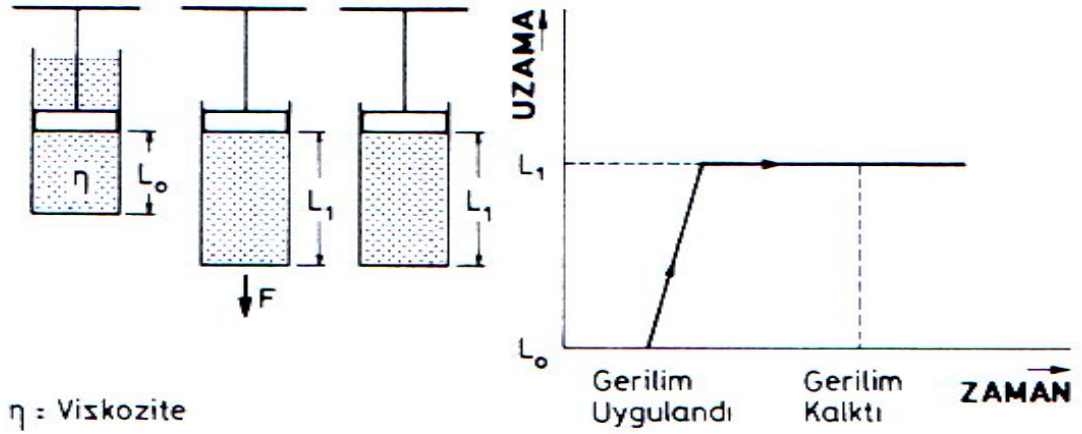
s : Kayma gerilimi (shear stress) [6].

2.1.3.1.1.2. Viskoz deformasyon

Akış halini ifade eden viskoz (tersinmez) deformasyonda, uygulanan kuvvetin etkisi ile moleküller tersinmez olarak birbirleri üzerinden kayarak yer değiştirirler. Kayma hızı ile kayma gerilmesi arasındaki bağıntı, Newtonumsu akışkanların akışında kullanılan Newton'un I. Kanunu ile aşağıdaki matematiksel bağıntı ile ifade edilir.

$$\frac{d\gamma}{dt} = \left(\frac{1}{\eta}\right) S \quad (2.2)$$

η : Akışkanın viskozitesi [6]



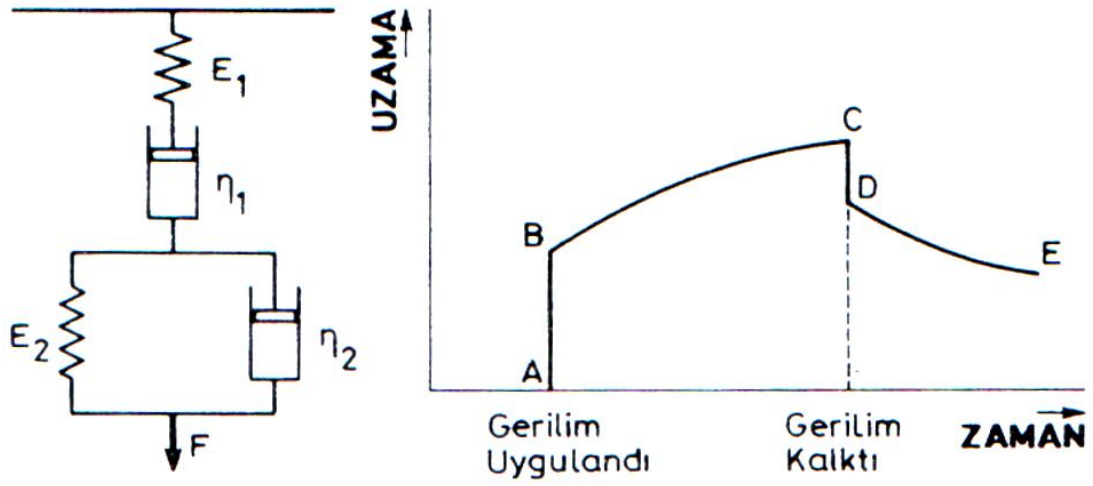
Şekil 2.15: İdeal viskoz deformasyon [3]

Şekil 2.15'de görüldüğü gibi, uzunluğu L_0 olan amortisöre bir F kuvveti uygulanmasıyla uzunluk yavaş yavaş artarak L_1 değerine ulaşır. Uygulanan kuvvetin (gerilimin) kaldırılmasıyla, uzama-zaman grafiğinde de görüldüğü gibi, yağ kutusu ilk boyutuna geri dönmekte ve malzeme L_1 boyunda kalmaktadır [3].

2.1.3.1.1.3. Viskoelastik deformasyon

Polimerik malzemelerin deformasyonundan bahsedildiğinde ise, tamamen elastik ya da viskoz deformasyondan bahsedilmez. Polimerik malzemelerdeki deformasyon bu

iki deformasyon türünün arasında bir yerde olup, bunların karışımı şeklindedir. Bu nedenle polimerik malzemelerdeki deformasyon türü viskoelastik deformasyon adını almıştır. Viskoelastik terimi, malzeme üzerine kuvvet uygulandığında uygulanan kuvvete verilen cevabın ve kuvvet ortadan kalktıktan sonra malzemenin ilk boyutuna dönüşünün zamana bağlı olduğunu ve polimerik malzemelerin tamamen elastik olmadığını ifade eder. Polimerlerin viskoelastik davranışları Kelvin-Voight ve Maxwell gibi modeller ile gösterilir [6,7,13].



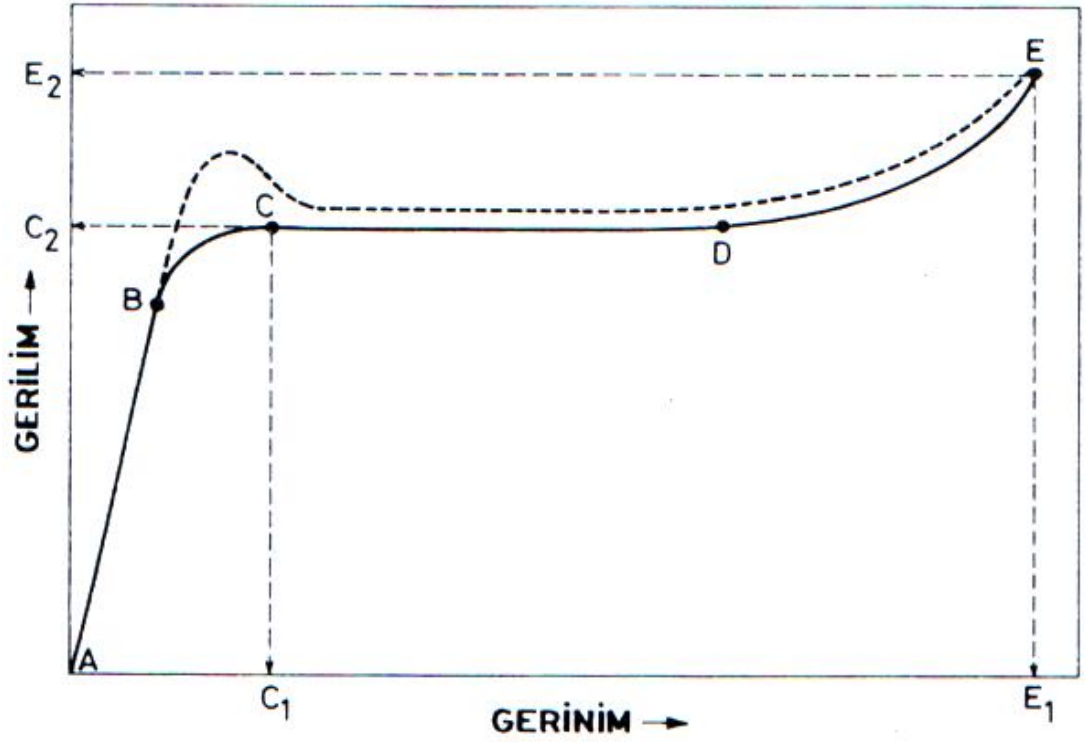
Şekil 2.16: Viskoelastik deformasyon [3]

Şekil 2.16'da polimer malzemelerin viskoelastik davranışını gösteren bir model verilmiştir. Bu model Maxwell ve Kelvin-Voight modellerinin bir birleşimini ifade eder.

$$\frac{d\gamma}{dt} = \left(\frac{1}{\eta}\right) s + \left(\frac{1}{G}\right) \frac{ds}{dt} \quad (2.3)$$

2.1.3.1.2. Gerilim-gerinim eğrileri

Gerinim veya yüzde uzamaya karşı gerilimin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen eğrilerden, polimerik malzemelerin mekanik özellikleri ile ilgili birçok bilgi elde edilebilir.



Şekil 2.17: Polimerlere ait gerilim-gerinim eğrisi [3]

Şekil 2.17’de polimerik bir malzemeye ait gerilim-gerinim eğrisi görülmektedir. Bu grafikten elde edilebilecek bilgiler aşağıda özetlenmiştir.

* Doğrusal olan AB bölgesi, polimerik malzemede elastik deformasyonu göstermektedir. Young’s modülü (E), AB doğrusunun eğiminden bulunur ve bu değer malzemenin sertliğini ifade eder. Polimerik malzemenin kalıcı deformasyona uğramadan (boyut değiştirmeden) absorplayabileceği enerji miktarı AB doğrusunun altında kalan alandan hesaplanır [3,6,9].

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \text{ (Young's modülü)} = \left(\frac{\text{Gerilim}}{\text{Gerinim}} \right) \quad (2.4)$$

* BC bölgesinde görülen viskoelastik deformasyon, malzemede az da olsa kalıcı deformasyon (sürünme) oluştuğunu ifade eder. C noktası akma noktası olarak adlandırılır. Polimerik malzemenin önemli bir kalıcı deformasyona uğramadan taşıyacağı yük miktarı C₂ noktasından, polimerik malzemede önemli bir kalıcı deformasyon olmadan uzayabileceği değer de C₁ noktasından bulunur. C₁ noktasına akma noktasındaki uzama uzama denir [3,6,9].

* CD bölgesinde, uygulanan gerinimde bir değişiklik olmamiş fakat malzeme önemli oranda uzamıştır. Birçok plastik malzemede CD bölgesi oluşur ve bu duruma soğuk akma adı verilir. Bu bölgede polimerik yapıda iç içe girmiş halde bulunan polimer zincirleri (amorf bölge) birbirinden ayrılır ve birbiri üzerinden kaymaya ve akmaya başlar. Bu nedenle şiddetli viskoz deformasyon oluşur. Plastik akma, plastik malzemelerde gözlenir. Elastomerlerde plastik akma olmaksızın kopma gözlenir [3,6,9].

* Akma verimi civarında bir tepe noktası ile kendini belli eden ve gerilim-gerinim eğrisinde kesikli çizgi ile gösterilen olay ise boyun oluşumudur. Yarı kristal yapıdaki polimerlerde camsı geçiş sıcaklığının (T_g) üzerinde ve amorf yapıdaki polimerlerde ise T_g 'nin altında yapılan çekme deneylerinde plastik akma başlamadan önce boyun oluşumu meydana gelmektedir [3,6,9].

* Polimer zincirlerinin yapı içinde aşırı yönlmesi sonucu malzemelerin sertliği artar. Sertlikteki bu artış, gerilim-gerinim eğrisinin DE bölgesinde ki artışa karşılık gelir. E noktasında ise malzemenin daha fazla uzamadığı ve koptuğu görülür. Malzemenin ne kadar dayanıklı olduğu, E_2 noktasından okunan değerin ne kadar büyük olduğu ile doğru orantılıdır. E_1 noktasından okunan değer kopmada uzama olarak ifade edilir. Kopma gerilimi olarak adlandırılan ifade ise E_2 noktasından bulunan gerilim değeridir ve polimerik malzemenin kopmadan taşıyabileceği maksimum yükü gösterir. ABCD eğrisinin altında kalan alan ne kadar küçükse malzeme o kadar kırılığandır [3,6,9].

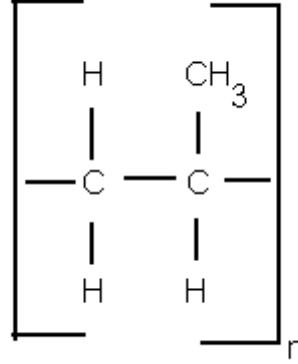
2.2. Polipropilen

2.2.1. Üretimi

Polipropilen ilk olarak 1954 yılında G.Natta tarafından propilenin polimerizasyonu esnasında metal alkil/metal tuzları tipi katalizörlerin bir stereospesifik etkisi olduğunu keşfetmesiyle bulunmuştur [13].

Monomer propilenin moleküler yapısı $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_3$ şeklindedir. Ziegler-Natta katalizörleri olarak bilinen TiCl_3 katalizörü etkisinde aradaki çift bağ açılarak açık kalan uçlara $-\text{CH}_3$ ve $-\text{H}$ radikallerinin bağlanması sonucu polimer oluşur. Oluşan zincirin sonuna $-\text{H}$ radikali bağlandığı zaman zincir oluşumu sona erer [5].

Monomer polipropilen, petrolden hafif yağların fraksiyonu veya doğal gazdan elde edilir. Gaz veya yağ $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıkta parçalanır ve propilen başarılı bir distilasyon sonucu C_3 fraksiyonlarından ayrılır. İnert bir solvent içerisinde (örneğin nafta) polimerin sürekli polimerizasyonu için Ziegler-Natta tipi bir katalizör düşük basınç altında sıvı fazda bir monomer ile birlikte kullanılır. Kullanılan katalizör, titanyum halit ve bir alüminyum alkil içerir. Genellikle bu katalizörler titanyum tetraklorid (TiCl_4) ile trietilalüminyum ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Al}$) veya dietilalüminyummonoklorür [$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$]’den ibarettir. Bir slurry faz (%10 katalizör, %90 nafta) oluşturmak için, iki bileşenden oluşan katalizör nitrojen altında nafta ile reaksiyona sokulur. Moleküler ağırlığı kontrol altında tutmak için üçüncü bir bileşen (co-katalizör) ve bir zincir transfer ajanı (hidrojen) kullanılabilir. Polimerizasyon $30-100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve $1,36\text{ atm}$ altındaki basınçlarda gerçekleştirilir. $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de reaksiyon zamanı 8 saat ve dönüşüm %80-85'tir. Proses tamamlandıktan sonra, izotaktik polimerin ilave edilmesiyle reaksiyon karışımı solvent ve katalizör ile birlikte ataktik polimer içerir. Çözücü kısım santrifüjleme ile karışımdan uzaklaştırılır. Geriye kalan kısım katalizörü uzaklaştıran bir ajan ile (su veya metil alkol) muamele ettirilir. Son olarak elde edilen polimer yıkanır, santrifüjlenir ve $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulur [13].



Şekil 2.18: Polipropilen

Dünyada uygulanmakta olan polipropilen prosesleri üç ana gruba ayrılabilir;

- * Slurry polipropilen üretimi (süspansiyon ortamı olarak heptan kullanılır).
- * Polipropilen Bulk Prosesi (likit propilen ile polimerizasyon).
- * Polipropilen Gaz Faz Prosesi (gaz faz ortamında polimerizasyon) [14].

Polimerizasyon sırasında Ziegler-Natta katalizörlerinin aktivitesine bağlı olarak izotaktik, ataktik ve sindiotaktik polipropilen oluşur. Ortalama bir değer verilecek olursa %93 izotaktik polimer, %5.5 sindiotaktik polimer ve %1.5 ataktik polimer oluşur [5].

2.2.2. Polipropilenin genel özellikleri

Polipropilen, kolay işlenebilirliği ve maliyet/performans dengesinin çekici olması sebebiyle paketlenme, tekstil, ev eşyaları ve otomobil gibi birçok farklı alanda kullanılan yarı kristalin bir polimerdir [15]. Polipropilen; yarı şeffaf, beyaz ve katı bir termoplastiktir. 121 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda uzun süre kullanılabilir. Erime noktası 160 °C olduğu için polipropilen malzemeler sterilize edilebilirler. Soğuk organik çözümlerde çözünmez, sıcak çözümlerde ise yumuşar. Birçok bükülmeden sonra bile sertliğini korur. Isı ve ışığın etkisiyle kolayca bozulduğundan antioksidantlarla birlikte kullanılmalıdır. Kolay bir şekilde renklendirilememesine rağmen iyi bir elektriksel dirence sahiptir. Su absorpsiyonu ve geçirgenliği düşüktür. -9.4 °C'nin altındaki sıcaklıklarda kırılmalıdır. Mantarlara ve bakterilere karşı oldukça

dayanıklıdır. 60 °C'ye kadar ki sıcaklıklarda asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdır. Klor, nitrik asit, sülfürik asit ve diğer kuvvetli oksitleyiciler tarafından etkilenir. Yakılabilir olmasına rağmen yavaş yanan bir maddedir. Gıda tüzüğüne uygundur. Uygun bir şekilde modifiye edildiğinde ısı dayanımı iyileştirilebilir. Metal kaplanarak, enjeksiyon veya şişirme ile kalıplanarak ve ekstrüde edilerek kullanılabilir [5].

Aynı kalıba döküldüğünde polipropilen malzemeler daha hafiftir. Polipropilenin sıcaklıkla genişmesi ve soğudukça büzülmesi polietilene nazaran çok küçüktür. Bundan dolayı nadiren deforme olurlar ve çatlaklar. Polipropilen kristalin bir malzeme olmasına rağmen polietilenlerle kıyaslandığında daha iyi bir berraklığa sahip olan bir malzemedir [5].

Polipropilenin bazı avantajları aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- * Spesifik ağırlığı en düşük polimerdir.
- * Darbeye karşı dayanıklıdır.
- * Şeklini koruma özelliği iyidir.
- * Kimyasallara karşı dayanıklıdır.
- * Elektrik geçirgenliği çok azdır.
- * Isı geçirgenliği çok azdır [16].

Polipropilenin bazı dezavantajları aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- * Düşük sıcaklıklarda kırılmandır.
- * Hızlı bir şekilde oksidasyona uğrar [5,17].

Polipropilenin mekanik özelliklerini iyileştirmek için, polipropilen bazı elastomerler ve dolgu maddeleri ile birlikte kullanılır. Darbe özellikleri ve gerilme direnci, polimer mineral katkı maddelerinin ilavesi ile iyileştirilebilir. Aynı zamanda elektriksel özelliklerinde de bazı değişiklikler olur. Yüzeyler arası yapışmayı iyileştirmek için, bazı düşük molekül ağırlıklı polimerler dolgu maddesinin dispersiyonunu desteklemek ve polipropilen ile uniformluğu sağlamak için

kullanılırlar. Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) veya stiren-bütadien-stiren blok kopolimeri (SBS) polipropilenin darbe direncini artırabilir [17]. Polipropilen filmlerinin elektriksel özellikleri de katkı maddelerinin kullanılmasıyla geliştirebilir [18].

Polipropilenin yüksek sıcaklıklarda ki kimyasal ve gerilim altında ki çatlama direnci, polipropilenin dolgu maddeleri ve güçlendiriciler ile kullanılmasıyla artar ve oda sıcaklığında daha yüksek dirilik kazanır. 0 °C'nin altında polipropilenin artan gevrekliği dolgu maddelerinin kullanılmasıyla kuvvetlendirilir. Bu şartlar altında etilenle oluşturulan kopolimerlerin darbe dayanımı artar ve aynı zamanda matris ve dolgu/güçlendiriciler arasında daha iyi bir yapışma sağlar [19].

Dolguların kimyasal saflığı çok önemlidir. Bakır, mangan ve kobalt gibi ağır metalleri içermemelidir, içerse dahi bu gibi ağır metaller dolgu maddesinin içinde çok düşük miktarlarda olmalıdır. Çünkü bu tür maddeler polipropilenin termal stabilitesini ters yönde etkilerler. İstenilen uygulamalarına bağlı olarak güçlendirici veya dolgu kullanılmış olan polipropilen, UV ışınlarının zararlı etkilerine karşı stabilize edilmelidir [19].

Diğer termoplastiklerde olduğu gibi, güçlendiricilerin kullanılmasıyla polipropilenin katılığında ve elastisite modülünde, bükülme-sürünme modülünde, yüksek sıcaklıklarda boyutsal kararlılığında, sertliğinde, kopmada gerilme direncinde, yoğunluğunda, termal iletkenliği ve viskozitesinde artma olur. Diğer taraftan; uzamada, darbe dayanımında, çekilme miktarında, ısıl genişmesinde, eriyik akış indeksinde azalmalar gözlenebilir [19].

Polipropilenin uygulama alanları çeşitli katkı maddelerinin ilavesi ile artırılabilir. Yaygın olarak kullanılan dolgu maddeleri talk, kalsiyum karbonat, magnezyum hidroksit ve cam küredir [17].

Polipropilene katkı maddelerinin ilavesi sertlik, sünme direnci, çekme ve ısı altında boyut kararlılığı gibi pek çok mekanik ve termal özelliklerinin iyileşmesini sağlar [20,21,22].

Tablo 2.3: Polipropilenin genel özellikleri [5]

ÖZELLİK	BİRİM	DEĞERİ	TEST METODU
Özgül Ağırlığı	g/cm ³	0,90-0,91	ASTM-D-1501
Akmada Gerilme Direnci	Kg/cm ² (23°C)	300-350	ASTM-D-638
Kopma Noktasında Uzama	%	600-700	ASTM-D-638
Bükülme Mukavemeti	Kg/cm ² (23°C)	7500-8000	ASTM-D-747
Rockwell	R-Scale (23°C)	90-94	ASTM-D-785
Su absorpsiyon hızı	% ağırlık kazancı	<0,03	ASTM-D-570
Dielektrik sabiti	X 10 ⁶ CS (10°C)	2,2-2,3	ASTM-D-150
Dielektrik kaybı	X 10 ⁶ CS (18°C)	0,0003-0,001	ASTM-D-150
Voltaj Direnci	Kv/mm	30-32	ASTM-D-149
Spesifik hacim direnci	Ohm-cm	<10 ¹⁶	ASTM-D-257
Termal iletkenlik	Kcal/cm/ cm ² /s/°C	2,7 10 ⁻⁷
Spesifik ısı	gcal/g °C	0,46
Termal Genleşme Katsayısı	Mm/mm/ °C	110X106	ASTM-D-695
Deformasyon Noktası	°C	120-130	ASTM-D-648
Yumuşama noktası	°C	165-172	ASTM-D-648
Alkaliye karşı direnci	Mükemmel
Çözücüye karşı direnci	Mükemmel

2.2.3. Polipropilenin kullanım alanları

Polipropilen hafif olmasına rağmen, yüksek çalışma ve gerilme dayanımı göstermesinden dolayı çok geniş bir kullanım alanına sahiptir.

* Enjeksiyon kalıplama ürünleri: Enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretilen polipropilen homo ve kopolimerlerinden otomotiv, optik ve elektrik malzemeleri, ev ve mutfak eşyaları, mekanik dayanım istenen parçalar, endüstriyel amaçlı komplike parçalar, seyahat ürünleri, akü kutuları, konteynırlar, kasalar, boru, bira kasaları ve gaz yağı bidonları yapılabilir.

* Ekstrüzyon ürünleri: Film, filament, lifler, profil, levha ve şerit imalatında; berrak, sağlam ve parlak olması nedeniyle, ambalaj için film, halı ve çuval yapımında; balık ağı, halat, keçe, paspas, conta gibi bir çok eşyanın yapımında kullanılır.

* Şişirme kalıplama ürünleri: Üfleme kalıplama yoluyla elde edilen polipropilen, gıda, deterjan ve şampuan sanayinde kullanılır. Bu yolla edilen polipropilen en fazla şişe yapımında kullanılmaktadır [5,14].

Estetik görünümlerine, iyi dizayn elastikiyetliğine ve kolay işlenebilirliğine bağlı olarak termoplastiklerin kullanımının çok hızlı büyümesi beklenmektedir. Polipropilen ilerleyen yıllarda da, mekanik ve termal özelliklerinin kombinasyonunun iyi olmasından dolayı sektörün önde gelen termoplastik reçinesi olmaya devam edecektir [23].

2.3. Dolgu Maddeleri

Dolgular, katı halde bulunan katkı maddeleridir. Kimyasal bileşim ve yapı olarak plastik matrislerden farklıdır. Polimerlerin içerisine hacmini artırmak ya da özelliklerini iyileştirmek için katılırlar. Genellikle inorganiktirler fakat az da olsa organik olanları da vardır. İnert dolgu maddeleri polimerlerin hacmini artırır ve maliyetini ise azaltır. Aktif dolgu maddeleri belirli mekanik ve/veya fiziksel özelliklerde spesifik gelişmeler sağlarlar ve böylece güçlendiriciler olarak adlandırılırlar. Dolgu maddeleri ve güçlendiricilerin artan kullanımı bu tür malzemelerin önemini göstermektedir [19,24].

Dolgu maddelerinin yapısal etkisi, onların şekline, tanecik boyutuna ve tanecik boyutu dağılımına bağlıdır. Mineral dolgu maddeleri; küre, küp, blok, yonga ve lifli olmak üzere 5 farklı tanecik şeklinde olabilirler. Lifsi bir dolgu maddesi genellikle gerilme direncini artırabilir [25].

Termoplastikler içerisine çeşitli dolgu maddeleri katılması ile bu tür polimerlerin Young's Modülü gibi bir takım mekanik özelliklerinde gelişmeler sağlanabilir fakat bu tür dolgu maddelerinin ilavesi ile dayanım kuvveti gibi mekanik özelliklerde bir azalma meydana gelebilir. Bu tür negatif etkiler çok küçük partiküllerin ilavesi ile minimize edilebilir. Küçük boyutlarından dolayı bu partiküller topaklanma eğilimindedirler. Matris içerisinde iyi bir partikül dispersiyonu elde etmek için, partiküller arası etkileşim kuvvetini azaltan yüzey işlemlerine ihtiyaç vardır [26].

Malzeme ve teknolojiye devam eden gelişmeler, güçlendirilmiş plastiklerin metaller ve ağaçlar ile olan rekabet edebilme kabiliyetini ve performans karakteristiğini artıracaktır. Termoset reçineler 2009 yılında tüm güçlendirici plastikler içinde

%62'lik kullanım oranıyla en büyük paya sahip olacaktır. Bunun nedeni ise dayanıklı oluşu, ucuz fiyatı, korozyon direnci ve diğer performans avantajlarından kaynaklanmaktadır [27]. Otomotiv ve inşaat sektörlerinin 2009 yılında toplamda %63'lük kullanım oranıyla en fazla güçlendirilmiş plastik kullanan iki sektör olması beklenmektedir [27].

Termoplastikler içerisinde dolguların kullanımının artması, modifiye edilmiş dolgu ve güçlendiricilerin kullanımının son yıllarda artmasına neden olmuştur. Polimer fiyatları yükselirken, mineral katkı maddeleri polimerlerin kalitesini bozmadan onların maliyetini minimize etmede önemli bir rol oynamaktadırlar [24,27].

2.3.1. Dolgu maddeleri ve güçlendiricilerin etkisi

Aktif dolgu maddelerinin işlevi, çeşitli mekanizmalarla açıklanabilir. Bazı dolgu maddeleri materyal ile kimyasal bağlar oluştururlar. Örneğin, karbon karası radikal reaksiyonlar yoluyla elastomerlerle çapraz bağlar oluşturur [19].

Diğer dolgu maddeleri ise hacimsel olarak etki ederler. Güçlendirilen polimer molekül zincirlerinin her türlü uygun pozisyonda olduğu kabul edilemez. Buna ilave olarak, dolgu partikülleri çevresindeki belirli alanlarda, polimerik fazın polimer matris kümesinden yapı ve özellik olarak farklılık gösterdiği kabul edilebilir. Dolgu yüzeyine birincil ya da ikincil valens bağlarla bağlı polimer segmentleri, komşu segmentlerin hareketsiz hale gelmesine ve polimer matrisinin yönelmesine neden olur. Dolgulu polimerlerin camsı geçiş sıcaklığında bir artış gözlenir. Bu durum ise dolgu maddesi/polimer sınır alanının hareketliliğini kısıtlar [19].

Dolgu yüzeyindeki alan malzemenin diriliğinin artmasına neden olur. Düşük deformasyon ve yüksek dayanıklılık kompozitin bu doğasından kaynaklanmaktadır. Bu bakımdan serbest yüzey enerjisi ile dolgu ve matris arasındaki bağın polarlığı önemli faktörlerdir [19].

Polimer moleküllerine bir gerilim uygulandığında bu gerilimin dolgu yüzeyinden kayması aktif dolgu maddelerinin diğer bir işlevidir. Bundan dolayı, darbe enerjisi

daha üniform bir şekilde dağıtılabılır ve darbe direnci artırılabilir. Bazı durumlarda mikro çatlakların oluşumu dolgu/polimer yüzeyi arasında darbe enerjisini olumsuz yönde etkiler [19].

2.4. Dolgulu ve Güçlendirilmiş Polimerlerin Özellikleri

Aktif ve aktif olmayan güçlendirici dolgular arasındaki ana fark, onların fiziksel ve mekanik özellikler üzerindeki etkileridir. Elastisite modülü ve dirilik tüm dolgu maddelerinin ilavesi ile artar. Diğer taraftan gerilme direncinde ciddi anlamda iyi sonuçlar fiber güçlendiriciler ile elde edilir. Aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda ve belirli bir yük altında polimerin deforme olmaya karşı gösterdiği direnç, fiber güçlendiricilerde olduğu kadar küresel dolgu maddelerinde artırılmaz. Talk ve mika gibi yonga (ince parça) şeklindeki dolgu maddeleri aynı şekilde bu tür özelliklerde iyileşme sağlarlar [19].

Dolgu maddelerinin termoplastiklerde kullanılmaları, termoplastiklerin aşağıdaki özelliklerinin değişmesine yol açar:

- * Yoğunluk artar.
- * Elastisite modülü, bastırma ve bükme direnci artar.
- * Büzülme azalır.
- * Sertlikte artış ve yüzey kalitesinde iyileşme olur.
- * Mekanik ve fiziksel özelliklerin ısıya bağımlılığı azalır.
- * Maliyet azalır [19].

Güçlendirici dolguların termoplastiklerde kullanılması aşağıdaki gelişmelere neden olur:

- * Gerilme direncini ve kopmada gerilme kuvvetini artırır.
- * Elastisite modülünü ve kompozit materyallerin kırılma direncini artırır.
- * Yüksek sıcaklıklarda ve belirli bir yük altında polimerin deforme olmaya karşı gösterdiği direnç artar.
- * Büzülmede azalma sağlar.

* Görünür modül ve sürünme davranışında gelişme, yük altında viskoelastisitede azalma, darbe direncinde az da olsa gelişme sağlarlar [19].

Güçlendirici dolguların dezavantajı güçlendiricilerin anizotropik etkisiyle açıklanabilir. Güçlendirilmiş plastiklerde iki ayrık faz daima mevcuttur. Sürekli olmayan dolgu fazı, polimer matrisine nazaran daha yüksek bir gerilme direnci ve daha yüksek bir elastisite modülü sergileyebilir. Halbuki sürekli olan polimer fazı, dolgu maddelerine nazaran daha yüksek kopma noktasında uzama değerlerine sahip olabilir [19,24].

Yüksek oranda dolgu maddesi kullanılması, kompozitlerin işlenebilirliğini, yumuşaklığını ve dayanıklılığını olumsuz yönde etkileyebilir [25].

Dolgularla ya da güçlendiricilerle çalışırken bir çok farklı faktör dikkate alınmalıdır [19,22].

- * Optimum ortalama partikül boyutu ve dağılımı.
- * Dolgu yüzeyindeki olası katalitik aktiviteler.
- * Dolgu maddesinin plastik matrise tam olarak bağlanması ve üniform dağılması.
- * Proses makinalarında dolgu maddelerinin aşındırıcı etkisi.
- * Karışımın özellikleri.
- * Maliyet.

2.5. Kalsit

Kalsit bir mineral adı olup, karbonatlı kayaları oluşturan bu mineralin kimyasal yapısı CaCO_3 'dür. Çeşitli şekillerde kristal halde bulunan, camsı parlaklıkta, renksizdir. Kolay öğütülür ve beyaz renkli bir toz elde edilir. Sertliği Mohs skalaya göre 3, yoğunluğu ise 2,6-2,7 civarındadır. Kalsiyum karbonat; tebeşir, kireç taşı veya mermer formunda olabilir [19].

Karbonat içeren dolgu maddelerine olan ilgi fiyatından dolayı istenilen düzeyde değildir. Jeolojik orijini, kimyasal saflığı, miktarı, modifikasyon metotları gibi özellikleri ise plastik endüstrisinin ilgisini çekmektedir [19].

Kalsit; plastik mobilya, boru, otomotiv v.b. birçok plastikten ürün üretiminde gerek doğal öğütülmüş gerekse kaplanmış halde kullanılmaktadır. Kaplama çoğunlukla stearik asitle bazen de kalsiyum stearatla yapılmaktadır. Kalsiyum karbonatın bu tür kimyasallarla kaplanmasının nedeni yüzey enerjisini azaltmak ve polimer içerisinde daha iyi dağılmasını sağlamaktır [28]. Polipropilen, poliamid ve PVC reçineleri esas itibariyle kalsitin dolgu olarak kullanıldığı plastiklerdir [29].

Fabrikalar, günümüzde yan etkisi olmayan kalsiyum karbonat kullanmaktadırlar. Kalsiyum karbonatın, termoplastikler içerisinde kullanımı kalsiyum karbonata uygulanan uygun bir yüzey muamelesi sonucu organofilik bir karakter kazanmasıyla artmıştır [19].

Plastikler içerisinde en fazla kullanılan kalsiyum karbonat formu tebeşirdir. İnert bir dolgu maddesi olan kalsiyum karbonat, karışımlarda fiziksel ve mekanik özellikleri koruyarak karışımların daha ucuza elde edilebilmesi açısından önemli bir rol oynar. Yüksek kalitede ki bir karbonat dolgu maddesi aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

- * Yüksek kimyasal saflık içermelidir. Polimerlerin yaşlanma proseslerinde katalizlenmeye neden olacağından ağır metal iyonları içermemelidir.
- * Yığılma eğiliminde olmamalıdır.
- * Plastikleştiricilere ve diğer katkı maddelerine karşı absorptif etkisi olmamalıdır.
- * Beyazlığı yüksek derecede olmalıdır.
- * Makine parçaları üzerinde aşındırıcı olmamalıdır (Mohs~3).
- * İyi dağılma özelliğinde olmalıdır.
- * Katılığı ve elastisite modülünü artırmalıdır.
- * Elde edilen ürünün yüzey kalitesini artırmalıdır.
- * Darbe direncini artırmalıdır.
- * Kararlılığı ve yaşlanma direncini artırmalıdır.

* Toksik olmamalı, kokusuz olmalı ve 600 °C'ye kadar olan ısılara dayanıklı olmalıdır.

* Maliyeti yüksek olmamalıdır [19].

Polipropilen içerisinde kullanılan kalsiyum karbonat, talk ile benzer özellikler gösterir, polipropilen içerisinde talk ile aynı miktarda kullanılsa dahi aynı sertliği vermez ancak darbe dayanımı talka göre daha yüksektir. Kalsiyum karbonat, talka göre aşağıdaki avantajlara sahiptir:

* Daha kolay dağılıbilir.

* Daha yüksek M.F.I. değerine sahiptir.

* Kaynak kuvveti (seam strenght) yüksektir.

* Daha iyi bir termo oksidatif ve UV kararlılıktadır.

* Elde edilen ürünün yüzeyi daha iyidir.

* Yiyeceklerle daha iyi temas etme özelliğindedir.

* Proses makinelerinde daha az aşınmaya neden olmaktadır [19].

İnorganik bir dolgu maddesi olan kalsiyum karbonat, polipropilenin mekanik özelliklerini geliştirmede sıkça kullanılır. Küresel halde bulunan kalsiyum karbonatın kullanılması polipropilenin darbe direncini artırabilir [15].

İzotermal olmayan kristalizasyon çalışmaları, sindiotaktik polipropilen için kalsiyum karbonatın iyi bir nükleasyon ajanı olduğunu göstermiştir. Kalsiyum karbonatın nükleasyon verimliliği; saflığına, yüzey muamelesi tipine ve ortalama tanecik boyutuna bağlıdır [30].

Enjeksiyonla kalıplamada kullanılan kalsiyum karbonat, kısa döngü zamanlarında yüksek termal iletkenlik, yüksek sertlik ve daha iyi bir boyutsal kararlılığın oluşmasıyla sonuçlanır. Kalsiyum karbonat, polipropilen filmlerinde çekme özelliklerinin daha iyi olmasını sağlar. Kalsiyum karbonatın kullanılması, polipropilen kabloları ve manyetik bantlarında istenmeyen eklenmelerin uzaklaştırılmasını sağlar [19].

Polistiren ve ABS için, pahalı olmayan kalsiyum karbonat dolgulu polipropilen kullanılabilir. Kalsiyum karbonat, ataktik polipropilende çok sık kullanılan bir dolgu maddesidir.

Kalsiyum karbonat, çift yönlü polipropilen filmlerde kullanılmaktadır. Dolgu tanecikleri 'sabit noktalar' gibi hareket ederler. Dolgu tanecikleri çevresinde filmin gerilmesiyle oluşan küçük boşluklar yüksek bir opasite ve yüzeyde ipek gibi parlaklık sağlarlar. Küçük boşlukların oluşmasından dolayı filmin yoğunluğu 0,5 g/cm³'e düşer [19].

2.6. Talk

Talk, 3MgO.4SiO₂.H₂O formülüne sahip hidratlı magnezyum silikattır. Beyaz, yeşilimsi şeffaf renklere, kaygan ve yumuşaktır. Sertliği Mohs cetveline göre 1-1,5 arasında değişir. Kristal şekli monoklinikdir. Talkın ısı ve elektrik iletkenliği zayıftır [31]. Talk; lifli (iğnemsiz), levhamsı (lamelli), folyo (yapraksı) veya iri parçacık formunda olabilir. Fakat sadece levhamsı formu ticari uygulamalarda kullanılır. Talkın kompozisyonu aşağıdaki gibidir.

Tablo 2.4: Talkın kompozisyonu [19]

SiO ₂	% 40-62
Al ₂ O ₃	% 0,2-11
Fe ₂ O ₃	% 0,1-1,5
FeO	% 0,1-6
CaO	% 0,3-1
MgO	% 30-33
H ₂ O	% 16-17
Yağ absorpsiyonu (tanecik boyutuna bağlı)	28-51 g/100 gram
Yoğunluk	2,9 g/cm ³

Talkın temel içeriği, bir sandviçe benzer şekilde iki silisyum oksit tabakası arasına magnezyum oksit ve hidroksitin girmesiyle oluşur. Bu her bir lamelin suya karşı dirençli olmasını ve kimyasal olarak stabil olmasını sağlar.

Polimer sektöründe katılık istendiği zaman talkın lamelli yapısı önem arz eder. Bu bakımdan dolgu maddesinin etkisi sadece dolgunun derecesine bağlı olmamakla birlikte talkın kimyasal doğasına da bağlıdır. İyi partikül boyutundaki talk tipi polipropilen gibi kısmen kristalin polimerlerde belirgin nüve halini almış (nucleating) etkiler gösterirler.

Talkın termoplastiklerde kullanılması aşağıdaki özelliklerle sonuçlanır:

- * Katılık ve bükme modülünde artma olur.
- * Bükme kuvvetinde artma meydana gelir.
- * Yüksek sıcaklıklarda dahi sürünme eğilimi azalır.
- * Belirli yük altında polimer ya da plastiklerde görülen deformasyonda iyileşme, boyutsal kararlılıkta da iyileşme gerçekleşir.
- * Çekmede iyileşme, ısıl genişleme katsayısında azalma olur.
- * Daha iyi bir ısı iletkenliği sağlanır.
- * Sertlik artar [19].

Aksine, talk termoplastikler içerisinde bir takım dezavantajlar da oluşturur:

- * Kopmada uzama noktası ve gerilme direnci azalır.
- * Çentikli darbe direncinde azalma, gevrekliğinde artma olur.
- * Karışımların M.F.I. değerleri azalır.
- * Anizotropik (dolgu maddesinin farklı yönlenmesi) davranış gösterir.
- * Kullanılan talkın doğal rengine bağlı olarak kompozit materyallerin renk tonu değişir.
- * Talkın tipine bağlı olarak yiyeceklerle temas edememe durumu (asbest içeriği, ağır metaller) oluşur.
- * Saf türleri pahalıdır.
- * Belirli plastiklerin termooksidatif kararlılığı üzerinde negatif etkiye sahiptir.

Talk, polipropilen içerisinde yüksek oranlarda katılabilen bir dolgu ve güçlendiricidir. Yapraklı tabakasının bir sonucu, talk klasik olarak polimere yüksek bir dirilik verir, boyutsal kararlılığı ve yüksek sıcaklıklarda belirli bir yük altında polimerin deforme olmaya karşı direncini artırır [32]. Talk polimer içerisine küçük hacimlerde dahi katılsa bile ürünün fiyatında bir azalma olur. Talkın yüksek sertliği duvar kalınlığının azalmasına neden olur ve bu olayda proses makinelerinde karışımın döngü zamanını artırır. Sürünme modülü ve sürünme davranışı cam yünü ile kıyaslandığında talk daha iyidir. Polipropilen içerisine katılan kütlece %40 oranındaki talkın polipropilenin bükülme sertliğine olan etkisi polipropilen içerisine kütlece %30 oranında katılan cam yününden daha iyidir. Talk aynı zamanda polipropilen için iyi bir nükleasyon ajanıdır. Talkın dolgu maddesi olarak polipropilen içerisinde kullanılmasının dezavantajlarından bazıları; düşük sıcaklıklarda darbe dayanımını azaltması, kopma noktasında düşük gerilme direnci oluşturması, mat bir yüzey oluşturması, karışımın kaynak özelliklerini azaltması, zayıf bağlanma kuvveti ve termo oksidatif kararlılık üzerinde olumsuz bir etki oluşturmasıdır [19].

2.7. Kaolin

Kaolin, kil mineralleri sınıflandırması içinde bir grup kil mineraline verilen isimdir. En önemli minerali kaolinit olan grubun diğer mineralleri dikit, nakrit ve hallosiddir [31]. Kaolin, granit ve feldspatın (alüminyum silikat grubu) hava ile değişime uğrayarak meydana getirdiği bir üründür. Dünyanın pek çok yerinde bulunur fakat saflık derecesi azdır. Kaolin aynı zamanda porselen dünyası ve Çin kili olarak da isimlendirilir. Kaolin, birincil ve ikincil kaoliniti içerir. Yapraklı tabakalarında, birincil kaolinitin uzunluğunun kalınlığına oranı 10/1'dir. İnce tabakalı kristal formu hegzagonaldır.

Kaolinler, hidratlı alüminyum silikatlar olup, hegzagonal yapıdadırlar. Tipik sert bir kaolinin kimyasal kompozisyonu $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ şeklindedir. %38,8 Al_2O_3 , %45,4 SiO_2 , %0,2 MgO , %0,97 K_2O , %0,07 Na_2O ve FeO (değişken) içerir. Kaolinler genellikle beyazlık derecesi yüksek, elektriği iletmeyen, kimyasallara karşı yüksek dirence sahip, kuvvetli asitlere karşı iyi direnç gösteren minerallerdir [19,31].

Kaolin tüketiminin %50'si kağıt endüstrisi tarafından yapılır. Bununla birlikte kauçuk endüstrisinde karbon siyahından sonra kullanılan en önemli ikinci dolgu maddesidir. Kauçuk kimyası, elde edilen ürünün yüksek veya düşük modülülü oluşuna göre kaolini sert ve yumuşak olarak ikiye ayırır. Morfolojik yönden ana fark ortalama tanecik boyutudur. Sert kaolinde tüm taneciklerin en az %75'i 2 µm'den daha küçük bir tanecik boyutuna sahiptir. Yumuşak kaolinler daha büyük tanecik boyutlu parçacıklar içerir [19].

Termoplastiklerde dolgu maddesi olarak kullanılan kaolin, yalıtkan kablo üretimi gibi sektörler de kullanılır. Çünkü elektriksel özellikleri iyileştirir. Genel olarak kaolin su absorplama yeteneğini azaltma da olduğu gibi kimyasal direncin ve elektriksel direncin geliştirilmesinde de kullanılır. Elde edilen ürünlerin çatlamaya olan eğilimlerini azaltır, darbe dirençlerini ve yüzey kalitelerini iyileştirir [19].

2.8. Baryum Sülfat

Barit, baryum sülfatın çökeltilmesiyle elde edilen en önemli mineraldir. BaSO₄'ın yoğunluğu 4,3-4,6 g/cm³ ve Mohs sertliği 2,5-3,5, kristal yapısı ortorombiktir. Renksiz, beyaz, bazen sarı ve gri olabilir. Baritin kullanım alanları, sondajlık, dolguluk ve kimyasal olarak üç grupta toplanmaktadır. Bunlarında dünya pazarında tüketimi sırasıyla, %90 sondaj, %7 kimya ve %3 dolgu sektörüdür [33]. Kısmen pahalı olan baryum sülfat, yüksek yansıtıcılık özelliğine sahiptir. Yüksek yoğunluğundan dolayı köpük içerisinde, zemin kaplamasında, yüksek enerji radyasyonuna karşı koruyucu olarak ve sesin şiddetini azaltmada kullanılır [19].

2.9. Zeolit

Zeolit kelime olarak 'kaynayan taş' anlamındadır. Isıtıldığında patlayarak dağılması nedeni ile bu isim verilmiştir.

Alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alümina silikatları olup çerçeve silikatlar grubundadır. İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri kation cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen (M⁺,

$M^{+2})O \cdot Al_2O_3 \cdot 9SiO_2 \cdot nH_2O$ genel formülüne sahiptirler. Burada M^+ bir alkali katyon olup genellikle Na^+ veya K^+ , bazen de Li^+ olur. M^{+2} ise bir toprak alkali katyondur ve genellikle Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} bazen de Ba^{+2} , Sr^{+2} olur.

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 veya AlO_4 tetraederleridir. Si ve Al tetraederlerinin oluşturduğu birincil yapı ünitelerinin birleşmesi ile tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri ve yüksek simetrik yapılar meydana gelir. Bu polieder ve ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile de mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti ortaya çıkar. Poliederler ve bunları birbirine bağlayan ikincil yapı üniteleri arasında yer alan bu mikro gözenekler mikro pencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri ve/veya kanalları oluşturur. Boşluk miktarı toplam hacmin %20'si ile %50'si arasındadır. Zeolit minerallerinin en önemli özelliği; bu boşluklar ve bu boşluklara kolayca girebilen ve yer değiştirebilen sıvı ve gaz molekülleri ile toprak alkali iyonlardan ileri gelen 'moleküler elek' olmalarıdır.

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme, adsorpsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmasına neden olmuştur [34].

Son yıllarda önemli endüstriyel bir hammadde durumuna gelen zeolitlerin bu özelliklerinden biri veya birinden fazlasının istendiği kullanım alanları; kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalurji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölümde toplanabilir [34].

Kalsiyum karbonat, talk, mika, cam küre gibi dolgu maddeleri polipropilen matrislerinde kullanıldığı halde, zeolit bir dolgu maddesi olarak kullanılmasına ilişkin literatürde fazla çalışma yoktur. Zeolitler aynı zamanda polimerlerde antibakteriyel ve alev geciktirici olarak kullanılırlar [35].

Zeolit polipropilen içerisine katıldığında, yüzeyler arası etkileşiminin zayıf olmasından dolayı polipropilenin mekanik özelliklerini azaltmaktadır. Zeolit bol bulunan ve maliyeti düşük bir materyal olduğu için, polipropilen ve zeolit arasındaki yüzeyler arası etkileşimin artırılmasıyla polipropilen kompozitlerinde alternatif bir dolgu maddesi olarak kullanılabilir [35].

2.10. Silanlar

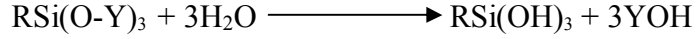
Dolgu maddelerinin ilavesi birçok avantaj sağlamasına rağmen, dolgu maddesi ve polimer arasındaki uyumsuzluktan dolayı polimerin mekanik özelliklerinde kayıplara neden olabilir. Polipropilen ve dolgu maddesinin yüzeyler arası özellikleri kompozitin özelliklerini etkilediğinden dolayı, yüzeyler arası özellikler; silan bağlayıcı ajanlar, titan bağlayıcı ajanlar ve yağlı asitler gibi yüzey modifiye edicilerle yapışmayı artırmak ve ıslanabilirlik özelliğini iyileştirmek için modifiye edilmelidir. Silan bağlayıcı ajanların etkisi üzerine yapılan çalışmalar, polimer kompozitlerinin mekanik ve yüzeyler arası özelliklerinde ciddi gelişmeler sağlandığını göstermiştir [35,36].

Genel olarak kullanılan silanlar $R-Si(OY)_3$ genel formülüne sahip dört-fonksiyonelli moleküllerdir. Burada R ve Y hidrolize olabilen (etoksi veya metoksi) gruplarıdır. Bununla birlikte, polimer ve dolgular ile etkileşim sağlayabilen ve hidroliz olmayan organo-fonksiyonel gruplar da (amino, metakrilat, merkaptto veya vinil grupları) vardır [35]. Karışımların çoğunda üç metoksi veya etoksi grupları merkez silikon atomuna bağlıdır ve bunlar Si-OH gruplarına hidroliz olurlar. Bu Si-OH grupları silikat veya silika yüzeylerine adsorbe edilebilirler. Silikata bağlı 4. grup olan R, bazen bir polimer molekülü ile birincil bir kimyasal bağ oluşturur (bu etki özellikle termoset reçineler için güçlüdür). Böylece plastik matris ve güçlendirici arasındaki bağlanmayı artırır [19].

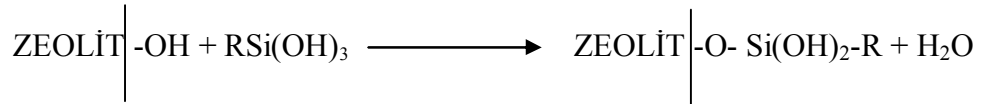
Silanlar; alkalın, karbonat, metal oksitler ve hidroksitler gibi temel dolgu maddelerinin yüzeyleri üzerinde kimyasal adsorpsiyon göstermezler. Bununla birlikte, alkalın yüzeyleri, silanların uygulamalarını yok eder. Böylece, -OH grupları içeren dolgu yüzeyleri kısıtlanmış olur [19].

Silan bağlayıcı ajanlarla dolguların yüzey muamelesi, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile yerine getirilir [35,37].

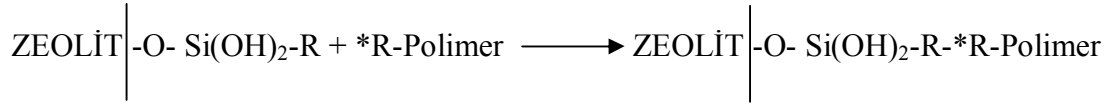
Hidroliz reaksiyonu:



Kondenzasyon reaksiyonu:



Bağlanma reaksiyonu:



Hidroliz reaksiyonu sonucu oluşan silanol grupları; kondenzasyon reaksiyonları esnasında dolgu yüzeyine siloksan bağları ile bağlanan hidroksil gruplarıyla reaksiyona girer. Bu reaksiyonların sonucunda, silan bağlayıcı ajanlar komponentler arasında bir bağ oluşturarak yüzeyler arasını modifiye ederler [35].

2.11. Literatür Araştırması

A. Ariffin ve arkadaşları polipropilen/kaolin kompozitlerinin mekanik, morfolojik ve termal özelliklerini incelemişlerdir. Tüm karışımlar bir Brabender mikseri kullanılarak hazırlanmış ve baskı ile kalıplama yöntemi kullanılarak test örnekleri elde edilmiştir. Kaolin taneciklerinin aglomerasyon yeteneklerinin fazlalığından dolayı, düşük mukavemetli ve sert örnekler elde etmişlerdir. Kaolinin aglomerasyonunu engellemek için kuaterner amonyum bileşikleri (QAC), sodyum heksametafosfat (SHMP), sodyum hidroksit (NaOH) ve maleik anhidrit aşılansmış polipropilen (PP-g-MAH) kullanmışlardır [32].

Kaolinin polipropilen matrisi içerisinde en etkili dispersiyonunu QAC ile sağlamışlar ve QAC ile muamele edilmiş kaolin örneklerinin M.F.I. değerlerinin arttığını gözlemlemişlerdir. Yapılan çekme testi sonuçlarında en iyi sonucu kütlece %30 oranında talk içeren kompozit örneklerinden, en iyi darbe testi sonuçlarını ise kaolin içeren kompozit örneklerinden elde etmişlerdir [32].

Haibin Chen ve arkadaşları PP/kalsiyum karbonat/nanokil (NCP)’den oluşan üçlü, PP/kalsiyum karbonat (CPP) ve PP/nanoclay (NPP)’den oluşan ikili nanokompozitler hazırlamışlar ve hazırladıkları nanokompozitlerin morfolojisini, kristalizasyonunu ve mekanik özelliklerini birbiri ile kıyaslayarak tespit etmişlerdir. Elde ettikleri nanokompozitler içerisinde en yüksek sertlik değerleri nanokilin ve kalsiyum karbonatın ikisinin birlikte kullanılmasıyla elde etmişlerdir. Darbe dayanımı sonuçlarına bakıldığında ise kalsiyum karbonat ilavesiyle darbe dayanımının arttığı, kalsiyum karbonat kütlece %4 oranında PP içerisine katıldığında darbe dayanımında %50’den fazla bir artış olduğu ve kalsiyum karbonatın nanokil ile birlikte PP içerisine katıldığında darbe dayanımı değerlerinde önemli derecede bir artış olduğu yapılan çalışmadan anlaşılmaktadır [15].

M. B. Abu Bakar ve arkadaşları farklı iki tip (talk ve kaolin) minerali bir çift vidalı ekstrüder yardımıyla polipropilen içerisine katarak polipropilen hibrid kompozitleri hazırlayıp, bunları enjeksiyonla kalıplamışlar ve elde ettikleri kompozitlerin mekanik özelliklerini incelemek üzere bunlardan test örnekleri hazırlamışlardır. Örneklerde polipropilen miktarı kütlece %70 oranında sabitlenerek, polipropilen içerisine sırasıyla %30 talk, %30 kaolin, %25 talk-%5 kaolin, %20 talk-%10 kaolin, %15 talk-%15 kaolin, %10 talk-%20 kaolin ve %5 talk-%25 kaolin olacak şekilde hazırlanmıştır. Kaolin dolgulu polipropilen örneklerinin, talk dolgulu polipropilen örneklerine göre daha düşük M.F.I. değerleri sergilediği, kompozit %30 talk içerdiğinde en yüksek gerilme direnci değerine ulaştığı, polipropilen içinde dolgu maddelerinin kullanılmasıyla kopma noktasında % uzama değerlerinin şiddetli bir şekilde azaldığı, %30 kaolin içeren kompozitlerin % 30 talk içeren kompozitlere göre daha iyi darbe dayanımı değerleri sergilediği gözlemlenmiştir [16].

Y. W. Leong ve arkadaşları polimer kompozitlerinin mekanik özelliklerini ve kararlılığını artırmak için talk, kalsiyum karbonat ve kaolin kullanmışlardır. Bunun için tek ve iki dolgu minerali içeren kompozitler hazırlamışlardır. Talk-kaolin ikili kompozitleri içerisindeki talkın katkısının kompozitin gerilme ve bükülme özelliklerinin iyileştirilmesinde önemli bir yeri olduğu tespit edilmiştir [38].

V. Svehlova ve E. Poloucek, polipropilen-talk kompozitlerinin mekanik özelliklerini, talk konsantrasyonunun %40'ı geçtiği durumların bir fonksiyonu olarak ölçmüşlerdir. Çalışmalarında dört farklı tipte talk kullanmışlardır. Dolgulu polipropilenin Young's modülünün lineer olarak arttığı, en yüksek oranda dolgu maddesi kullanıldığında matris seviyesinin altında talk içeriğinin artmasıyla sünme gerilimi ve çentikli darbe direncinin arttığı, en düşük dolgu konsantrasyonlarından başlayarak kompozitin son gerilim uzamasının ve çentikli darbe direncinin azaldığı bulunmuştur [39].

Patit P. Kundu ve arkadaşları düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) ve polipropilen içerisine kalsit ve kalsit/zeolit (ikili) dolgu maddeleri katarak kompozitler hazırlamışlar ve elde ettikleri kompozit malzemelerin çekme özelliklerini ve morfolojisini incelemişlerdir. Dolgu kullanılmasıyla hem polipropilenin hem de LLDPE'nin % uzama değerlerinin çok hızlı bir şekilde azaldığını, yine benzer şekilde dolgu ilavesinin gerilme direncini azalttığını tespit etmişlerdir. Aksine, dolgu ilavesi LLDPE'nin darbe dayanımını artırırken, polipropilen sistemlerinde bu durumun tersi söz konusudur [40].

Pitt Supaphol ve arkadaşları sindiotaktik polipropilenin eriyik davranışı, kristalizasyonu, mekanik özellikleri ve işlenebilirliği üzerinde kalsiyum karbonatın ve onun saflığının etkilerini incelemişlerdir. Bu amaç doğrultusunda farklı tanecik boyutunda, farklı besleme yüzdelerinde ve farklı yüzey modifikasyonuna (kaplanmamış, stearik asitle kaplanmış, parafinle kaplanmış) sahip kalsiyum karbonat örnekleri kullanmışlardır. Kalsiyum karbonat miktarının artmasıyla kompozitlerin gerilme dirençlerinin ve izod darbe dirençlerinin azaldığı fakat kalsiyum karbonatın yüzey modifikasyonu sonrasında bu değerlerde kısmi artışlar olduğu yapılan çalışmada belirtilmiştir [30].

Y. W. Leong ve arkadaşları talk, kaolin ve kalsiyum karbonat dolgulu polipropilen kompozitleri arasındaki mekanik özellikleri ve yüzeyler arası etkileşimleri karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. Genel olarak talk ve kaolin içeren kompozitlerin çekme ve bükme dayanıklılığında, kalsiyum karbonat dolgulu kompozitlerin ise darbe dirençlerinde bir artış olduğunu belirtmişlerdir. Test sonuçları dolgu maddesi-matris etkileşiminin talk dolgulu polipropilen kompozitlerinde en güçlü olduğunu, bunu kaolin ve kalsiyum karbonat dolgulu polipropilen kompozitlerinin izlediğini göstermektedir [25].

Jeanette Gonzales ve arkadaşları PP/HDPE karışımlarına iki farklı tipte kalsiyum karbonat dolgu maddesi katarak elde ettikleri kompozit malzemelerin mekanik ve morfolojik özelliklerini incelemişleridir. Her iki komponent (PP ve HDPE) arasındaki yapısal farklılıkların, polimer matrisinde dolgu maddelerinin aglomerasyonuna neden olduğunu belirterek, değişik konsantrasyonlarda Lica 12 [neopentil(diallil)oksi-tri(dioktil)fosfat titan], Lica 09 [neopentil(diallil)oksi-tri(dodesil)benzen-sülfonil titan], Lica 01 [neopentil(diallil)oksi-trineodekanonil titan], zirkonat ZN 12 [neopentil(diallil)oksi-tri(dioktil)fosfat zirkonat] tipi bağlayıcı ajanları dolgu maddesi ve matris arasında bir bağlantı oluşturmak için kullanmışlardır. Her bir bağlama ajanının spesifik mekanik özelliklerde artmaya neden olduğu belirtilmiştir. Mekanik özelliklerde ki en önemli değişimlerin ise; kütlece %0,7 Lica 01 kullanılması durumunda Young's Modülünde artma olması ve kütlece %0,3 ve %0,2 ve %0,7'lik konsantrasyonlarda kopmada uzama noktası değerlerinde ki artış olarak tespit edilmiştir. Kalsiyum karbonat dolgulu PP/HDPE karışımlarının darbe dirençleri 1/1 oranında Lica 12 ve Lica 01 karışımının kullanılmasıyla artmıştır. Bu analiz, seçilen bağlayıcı ajanların miktar ve tipinin kompozitler için ne kadar önemli olduğunu göstermektedir [36].

Gui-Xue Qiu ve arkadaşları polipropilenin düşük sıcaklıklardaki darbe davranışını iyileştirmek için metalosenle polimerize edilmiş polietileni (mPE) polipropilen içerisine katmışlardır. Elastomerlerin karıştırılmasından dolayı tüm karışımın modülünde bir azalma olduğundan dolayı, özelliklerin dengesini sağlamak için PP/mPE karışımlarına rijit inorganik dolgu maddeleri (kalsiyum karbonat, cam boncuk ve kaolin) eklemişlerdir. Kompozitlerin performansları çekme ve darbe

testleri ile karakterize edilmiş, morfolojileri ise SEM ile incelenmiştir. Sonuçlar, inorganik dolgu maddelerinin kırılma matris ve sünek matris içerisindeki performanslarının farklı olduğunu göstermektedir [41].

A. L. N. da Silva ve arkadaşları poliolefin ve mineral katkı (talk ve kalsiyum karbonat) kompozitlerin mekanik ve reolojik özelliklerini incelemişlerdir. Dolgu içeriğinin artmasıyla karışımların modülüsünde, kopma noktasındaki gerilim değerlerinde ve darbe değerlerinde bir artış olduğu yapılan çalışma sonucunda tespit edilmiştir [42].

P. Mareri ve arkadaşları yüzey modifikasyonuna uğramış dolgu maddeleri içeren polipropilen kompozitlerinin mekanik davranışlarını incelemişlerdir. Dolgu maddesi olarak ultra fine kaolin tanecikleri kullanmışlar ve bunu da farklı yüzey işlemlerine tabi tutmuşlardır. Birinci işlemde kurutucu pudra olarak stearik asit, ikinci işlemde ise süspansiyon içinde kuaterner amonyak ile katyonik muamele yapılmıştır. Kuaterner amonyakla modifiye edilmiş kompozitlerin darbe davranışlarında belirgin bir iyileşme gözlenmiştir [26].

Z. Wang polipropilenin mekanik özelliklerini iyileştirmek için bazı elastomer ve dolgu maddeleri kullanmıştır. Darbe özellikleri ve gerilim kuvvetleri hem mineral katkısıyla hem de polimer katkısıyla değişmiştir. Yüzeyler arası yapışmayı geliştirmek ve kullanılan dolguların dispersiyonuna yardım etmek için bazı düşük moleküler kütleli polimerler kullanmıştır. Kalsiyum karbonatın titan bağlama ajanı ile birlikte kullanılması polipropilen ile kolayca karıştırılabilmesine olanak sağlamıştır [17].

Yasin Kansu yapmış olduğu yüksek lisans tez çalışmasında cam küre, kalsiyum karbonat ve talk dolgulu polipropilen kompozitlerin mekanik ve fiziksel özelliklerini incelemiştir. Talk ilavesi ile erime akış oranlarında bir azalma meydana geldiği, cam küre ve kalsiyum karbonat eklediğinde bu azalmanın oluşmadığını gözlemlemiştir. Dolgu maddesi ilavesiyle kompozitlerin yoğunluk değerlerinin ve sertliklerinin arttığını, uzama değerlerinde düşüşler meydana geldiğini ve dolgu maddesi yüzdesine bağlı olarak üç dolgu maddesinin de farklı mekanik ve fiziksel davranış eğilimleri gösterdiğini tespit etmiştir [43].

Volkan Kızıl yapmış olduğu yüksek lisans tez çalışmasında enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretilen elyaf takviyeli polipropilen numunelerin mekanik özelliklerine ait analizler yapmıştır. Elyaf takviyeli polipropilen örneklerine, titanyum oksit, alüminyum oksit ve kalsiyum karbonat gibi tanecikli katkı malzemeleri ilave etmiştir. Katkı malzemelerinin polipropilen matrise etkisini inceleyebilmek için iki farklı sistemin mekanik özellikleri analiz edilmiştir: sadece tozla desteklenmiş olan matris ve hem toz hem de elyafla desteklenmiş olan matris. Elde edilen verilere göre, tanecik eklenmesi sonucu çekme ve eğme dayanımlarında ilk başta artış gözlenirken, daha fazla miktarlar için azalma gözlemlenmiştir. Baştaki artışın çatlak içnelenmesi ve dallanmasından dolayı olduğu düşünülmektedir. Her iki sistemde de taneciklerin ağırlık (veya hacim) oranının artmasıyla darbe direncinde azalma görülmüştür [44].

Şenol Şahin ve Tülin Şahin, soğuk çekmenin farklı oranlardaki kalsiyum karbonat katkılı polipropilen random kopolimer malzemenin mekanik özellikleri üzerine etkisini incelemiştirler. Oda sıcaklığında yapılan soğuk çekme ile yönlendirilmiş mekanik özelliklerindeki değişimler çentikli darbe ve çekme deneyi ile incelenmiştir. Sonuçlar yönlenme ve katkı maddesinin değişen oranlarının malzemenin özelliklerini etkilediğini göstermiştir. Bu değişim dikkate alınarak malzemenin maruz kalacağı servis şartları süresince göstereceği performans düşünülerek tasarımların yapılması gerektiği vurgulanmıştır [11].

K. Gorna ve arkadaşları kalsiyum klorür dihidratı, dimetil karbonatı ve sodyum hidroksiti amorf yapıdaki kalsiyum karbonatı çöktürmek için kullanmışlardır. Çökeltiyi santrifüjleme yöntemiyle çözeltiden ayırdıktan sonra asetonla yıkamış ve

oda sıcaklığında vakum altında kurutmuşlardır. Elde ettikleri amorf kalsiyum karbonatı, lineer alçak yoğunluklu polietilen (LLDPE), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), polipropilen (PP), polistiren (PS) ve poli (laktik asit) ile kullanarak kompozitler hazırlamışlardır. Sonuç olarak, polimer matrislerinin erime ve camsı geçiş sıcaklıklarının değişmediği, Young's modülüs değerinin arttığı, gerilme direnci ve kopma noktasında uzama değerlerinin azaldığını gözlemlemişlerdir [45].

Y. W. Leong ve arkadaşları tek bir dolgu maddesi ve ikili dolgu maddesi içeren PP kompozitlerinin mekanik ve termal özelliklerini incelemişlerdir. Dolgu maddesi olarak talk ve kalsiyum karbonat kullanmışlardır. Ana nükleasyon ajanı olan talkın etkisiyle hibrit kompozitlerin mekanik özelliklerinin arttığını tespit etmişlerdir [46].

Yuanxin Zhou ve P. K. Mallick %40 talk dolgulu PP'nin enjeksiyonla kalıplanması esnasında enjeksiyonla kalıplamaya etki eden eriyik sıcaklığı ve basınç parametrelerini değiştirerek, elde ettikleri kompozitlerin yorulma dayanıklılığı ve sünme kuvveti gibi mekanik özelliklerindeki değişimleri incelemişlerdir. Eriyik sıcaklığının artmasıyla yorulma dayanıklılığı ve sünme kuvvetinin azaldığını, tersine basıncın artmasıyla bu özelliklerin arttığını vurgulamışlardır [21].

K. Shelesh-Nezhad ve A. Taghizadeh enjeksiyonla kalıplanmış PP/talk kompozitlerinin çekme ve mekanik özellikleri üzerine 10 µm tanecik boyutlu talk minerallerinin etkilerini incelemişlerdir. Test sonuçları, %10 talk ilave edildiğinde maksimum bükme gerilimi, %20 talk ilavesiyle maksimum darbe direnci ve %30 talk ilavesiyle maksimum izotropik çekme değerleri elde edildiğini göstermektedir [47].

Lubomir Lapcik ve arkadaşları kopolimer propilen, etilen-propilen-dien elastomerine sahip talk dolgulu propilen kopolimeri ve yine propilen kopolimerinden farklı bir polipropilen kullanarak dolgulu polipropilenin fiziko kimyasal ve mekanik özellikleri üzerinde mikro veya nano boyutlu talk dolgusunun etkilerini incelemişlerdir. Dolgu içeriğinin artmasıyla PP-talk kompozitlerinin mekanik dayanımının, gerilme direncinin, termo-oksidatif kararlılığının ve kırılma dayanımının arttığı tespit edilmiştir [48].

D. Metin ve arkadaşları polipropilen/zeolit kompozitlerinin mekanik özelliklerine yüzeyler arası etkileşimlerin etkisini kuru ve ıslak şartlar altında incelemiştir. Kullanılan dolgu maddelerinin uyumluluğunu geliştirmek ve kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek için doğal zeolit yüzey muamelesine tabi tutulmuştur. Doğal zeolitın yüzey muamelesinde iyonik olmayan bir yüzey düzenleyici olan %3'lük poli(etilen glikol) (PEG) ve dört farklı konsantrasyonda (%0.5-2) olmak üzere 3-aminopropilenetoksisilan (AMPTES), metiltrietoksisilan (MTES) ve 3 merkaptopropiltrimetoksisilan (MPTMS) gibi üç farklı tipte silan bağlayıcı ajanları kullanılmıştır. Kütlece %2-6 zeolit içeren polipropilen kompozitleri ekstrüzyon tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Islak örnekler PP-zeolit kompozitlerinin oda şartlarında 24 saat distile edilmiş su içerisinde tutulmasıyla elde edilmiştir. Sonuç olarak, mekanik test ve SEM sonuçlarından %2 AMPTES ile modifiye edilmiş zeolit içeren PP kompozitlerinde zeolit tanecikleri ile PP matrisi arasında bir uyumluluk ve yüzeyler arası yapışma sağlandığı gözlemlenmiştir [35].

Jagannath Biswas ve arkadaşları yapısal olarak farklı olan kopolimer [CoPP; poli(propilen-co-etilen)] ve terpolimer [TerPP; poli(propilen-co-etilen-co-1-büten)] sistemlerine, inorganik kalsit, zeolit partikülleri ve kalsit zeolit karışımlarının yüksek oranda katılmasının (kütlece %50) etkilerini incelemiştir. Elde ettikleri kompozitlerin mekanik, termal ve morfolojik özelliklerini araştırmışlardır [49].

H. Pehlivan ve arkadaşları, modifiye edilmemiş ve gümüşle değiştirilmiş (iyon değişimi) zeolit-PP kompozitleri hazırlamışlar ve farklı teknikler (TGA, DSC, mekanik testler, yoğunluk ölçümü, optik mikroskop ve kolorimetre) kullanarak onları karakterize etmişlerdir. Kullanılan zeolit ve gümüşün kompozitin özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Zeolit eklenmesi PP içerisinde nükleasyon ajanı etkisi göstererek kompozitlerin kristalinitesini artırmıştır. Düşük gümüş derişimlerinde PP degradasyonunda zeolit bir yavaşlatıcı ajan gibi davranırken, yüksek gümüş derişimlerinde kompozitlerin bozunması artmıştır. Kompozitlerin deneysel yoğunlukları, teorik yoğunluklarından daha düşük bulunmuştur [50].

2004 yılında Strashimir Djoumalisky ve Peter Zipper yaptıkları çalışmada birbiri ile karışmayan polimer atıklarının morfolojisi, mekanik özellikleri ve akış davranışına susuz zeolitin etkisini incelemişlerdir. Plastik atık olarak %40 PP, %40 HDPE, %15 LLDPE ve %5 PS içeren bir model seçmişlerdir. Plastik atık ve susuz zeolit çift vidalı bir ekstrüder yardımıyla karıştırılmıştır. Susuz zeolitin düşük konsantrasyonlardaki etkisinin polimerik atıkların geri dönüşümü için uygun bulunduğu bu çalışma sonucunda tespit edilmiştir [51].

Bu tez çalışmasında, polipropilene talk, kalsit, kaolin, barit ve zeolit ilave edilerek 56 farklı kompozit malzeme elde edilmiştir. Her bir katkı maddesinin, polipropilenin mekanik ve fiziksel özelliklerine olan etkisi araştırılmıştır. Özellikle baritin diğer bir katkı maddesi ile birlikte polipropilene katılması ve zeolitin alternatif bir katkı maddesi olarak polipropilene ilave edilmesi sonucu, elde edilen kompozit malzemelerin mekanik ve fiziksel özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Farklı iki tanecik boyutunda kullanılan (20µm ve 225µm) zeolit hem yüzeyi modifiye edilmeden, hem de matris ile uyumluluğunu artırmak amacıyla yüzey modifikasyonuna uğratarak PP içerisine katılmıştır. Bu amaçla, iki farklı (gama aminopropiltrioksolan ve gama-glisidoksipropiltrimetoksolan) silan bağlayıcı ajan kullanılmıştır. Bağlayıcı ajan kullanılmasının, zeolitin polipropilen ile uyumluluğunu nasıl etkilediği ve elde edilen kompozit malzemelerin mekanik ve fiziksel özelliklerini nasıl etkilediği tespit edilmiştir

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada polipropilen içerisine dolgu maddesi olarak talk, kalsit, kaolin, barit ve zeolit katılmıştır.

Gülmer Madencilik Sanayi ve Tic. A.Ş.'ne ait RTG 802 ürün kodu olan 5 µm ortalama tanecik boyutlu talk, Omya Madencilik A.Ş.'ne ait Omyacarb 3EX-GZ ürün kodu olan 5,3 µm ortalama tanecik boyutlu kalsit, Mikron's Mikronize Mineral Endüstrisi Tic. A.Ş.'ne ait Mikron's Kaolin 3 ürün kodu olan 4,85 µm ortalama tanecik boyutlu kaolin, Barit Maden Türk A.Ş.'ne ait 5 µm ortalama tanecik boyutlu barit ve Rota Madencilik A.Ş.'ne ait 20 µm ve 225 µm ortalama tanecik boyutlarında zeolit kullanılmıştır. Kullanılan dolgu maddelerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 3.1, Tablo 3.2, Tablo 3.3, Tablo 3.4 ve Tablo 3.5'de gösterilmektedir.

Tablo 3.1: Deneylerde kullanılan talkın özellikleri

TALK	
KİMYASAL İÇERİĞİ	FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ
% 30 MgO	Yoğunluk : 2,78 g/cm ³
% 60 SiO ₂	
% 0,2 Fe ₂ O ₃	Sertlik : 1 Mohs
% 0,5 CaO	

Tablo 3.2: Deneyleerde kullanılan kalsitin özellikleri

KALSİT	
KİMYASAL İÇERİĞİ	FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ
CaCO ₃ > % 99,5	Yoğunluk : 2,70 g/cm ³
MgCO ₃ > % 0,2	
Fe ₂ O ₃ < % 0,01	Sertlik : 3 Mohs
SiO ₂ < % 0,01	
Al ₂ O ₃ < % 0,02	

Tablo 3.3: Deneyleerde kullanılan kaolinin özellikleri

KAOLİN	
KİMYASAL İÇERİĞİ	FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ
SiO ₂ < % 76	Yoğunluk : 2,60 g/cm ³
Al ₂ O ₃ > % 15	
Fe ₂ O ₃ < % 0,5	Sertlik : 2,2 Mohs

Tablo 3.4: Deneyleerde kullanılan baritin özellikleri

BARİT	
KİMYASAL İÇERİĞİ	FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ
BaSO ₄ > % 92	Yoğunluk : 4,20 g/cm ³
Fe ₂ O ₃ < % 0,01	Sertlik : 2,5-3,5 Mohs

Tablo 3.5: Deneyleerde kullanılan zeolitin özellikleri

ZEOLİT	
KİMYASAL İÇERİĞİ	FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ
% 65-72 SiO ₂	Yığın Yoğunluğu : 4,20 g/cm ³
% 10-12 Al ₂ O ₃	
% 2,5-3,7 CaO	
% 2,3-3,5 K ₂ O	
% 0,8-1,9 Fe ₂ O ₃	Sertlik : 2-3 Mohs
% 0,9-1,2 MgO	
% 0,3-0,65 Na ₂ O	
% 0-0,1 TiO ₂	
% 0-0,08 MnO	

Deneyleerde, Borealis firmasına ait BE50 ürün kodlu, yüksek moleküler ağırlıklı, polipropilen homopolimeri kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan polipropilene ait bazı özellikler aşağıdaki tabloda gösterilmektedir.

Tablo 3.6: Deneyleerde kullanılan PP'nin özellikleri

FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	DEĞERİ VE BİRİMİ
Yoğunluk	905 kg/m ³
M.F.I. (230 °C/2,16 kg)	0,30 g/10 dakika
M.F.I. (190 °C/5 kg)	0,45 g/10 dakika
Kopmada Gerilme Direnci (50 mm/dakika)	36 MPa
Kopmada Gerilme Direnci (50 mm/dakika)	% 10
Gerilme Modülü (1 mm/dakika)	1650 MPa
Çentikli Darbe Direnci (+23 °C)	7 kJ/m ²
Çentikli Darbe Direnci (-20 °C)	2 kJ/m ²
Vicat Yumuşama Sıcaklığı B (50N)	95 °C

Deneyleerde ayrıca, silanla yüzey modifikasyonuna tabi tutulmuş zeolitlerin ekstrüderde polipropilen ile karışımı esnasında, Dupont firmasına ait Bynel 50E739 ürün kodu olan, spesifik gravitesi 0,89 g/cm³, eriyik kütle-akış oranı (190 °C/2,16 kg) 6 g/10 dakika, VICAT yumuşama sıcaklığı 107 °C ve eriyik sıcaklığı 142 °C olan maleik anhidrit aşılannmış polipropilen reçnesi kullanılmıştır.

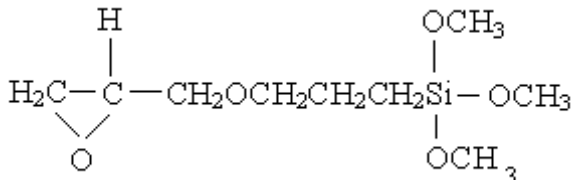
Bu çalışmada dolgu maddelerinin polipropilen ile birlikte ekstrüderde karıştırılma işleminden önce dolgu maddelerinin polipropilen yüzeyine daha iyi bir şekilde yapışmasını sağlamak için Petroyağ ve Kimyasallar Sanayi ve Tic. A.Ş.'ne ait White oil Technical 240 isimli, yoğunluğu 0,885 g/cm³ olan yağ kullanılmıştır.

Bu çalışmada zeolitin yüzey modifikasyonunda GE Silicones firmasına ait Silquest A 1100 Silane ürün koduna sahip gama-Aminopropiltrioksisilan (GAPTES) ve Silquest A-187 Silane ürün koduna sahip gama-Glisidoksiopropiltrimetoksisilan (GGPTMS) kullanılmıştır. Kullanılan silanların fiziksel özellikleri Tablo 3.7'de gösterilmektedir.

Tablo 3.7: Deneyleerde kullanılan GAPTES'in özellikleri

Kimyasal Formülü	$H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$
Fiziksel Formu	Sıvı
Moleküler Kütle (g/mol)	221
Spesifik Gravitesi 25/25 °C	0,95
Kaynama Noktası, °C (°F)	220 (428)
Refraktif İndeksi, n _D 25 °C	1,420
Flash Noktası, °C (°F)	96 (205)
Rengi	Şeffaf

Tablo 3.8: Deneylerde kullanılan GGPTMS'nin özellikleri

Kimyasal Formülü	
Fiziksel Formu	Sıvı
Moleküler Kütle (g/mol)	236,1
Spesifik Gravitesi 25/25 °C	1,069
Kaynama Noktası, °C (°F)	290 (554)
Refraktif İndeksi, n _D 25 °C	1,427
Flash Noktası, °C (°F)	110 (230)
Rengi	Şeffaf

3.2. Zeolitin Silan Bağlayıcı Ajanlarla Yüzey Modifikasyonu İşlemi

Hazırlanan PP kompozitlerinde, zeolit tanecikleri ile PP matrisi arasında bir uyumluluk sağlamak ve yüzeyler arası yapışma sağlamak için farklı iki tanecik boyutundaki (20 µm ve 225 µm) zeolit tanecikleri farklı iki tür silan bağlayıcı ajan (gama-Aminopropiltrioksisilan ve gama-Glisidoksiopropiltrimetoksisilan) ile aşağıdaki yol izlenerek yüzey modifikasyonuna tabi tutulmuştur:

* İlk olarak PP içerisinde dolgu maddesi olarak kullanılacak olan zeolitten 210 gram tartıldı.

* Daha sonra, dolgu kütlesi/çözelti hacmi = 1/2 olacak şekilde %50'lik etil alkol çözeltisi (420 ml) hazırlandı.

* Üçüncü adımda ise toplam dolgu maddesinin %1, %2 ve %3'ü olacak şekilde hazırlanan gama-Aminopropiltrioksisilan (GAPTES) ve gama Glisidoksiopropiltrimetoksisilan (GGPTMS)'den hacimce ne kadar alınması gerektiği hesaplandı.

* 420 ml %50'lik etil alkol çözeltileri içerisine sırasıyla yukarıda belirtilen silanlar eklenerek ARED marka bir magnetik karıştırıcı yardımıyla 1 saat karıştırıldı.

* 1 saat karışım süresi sonunda farklı tanecik boyutlarındaki (20 µm ve 225 µm) ve 210 gram olarak hazırlanan zeolitler, etil alkol ve silan içeren çözeltilere katılarak 1 saat karıştırıldı.

* Zeolitin çözelti içerisinde karışımının tamamlanmasından sonra elde edilen çamur, çökelti oluşması için 24 saat bekletildi. Bekleme sonunda çamurun üzerinde kalan sıvı kısım bir pipet yardımıyla karışımdan alındı. Daha sonra çamur süzülüp NÜVE FN 400 marka bir etüvde 225 µm ortalama tanecik boyutunda zeolit içeren karışımlar için 4 saat ve 20 µm ortalama tanecik boyutunda zeolit içeren karışımlar için ise 6 saat süreyle kurutuldu.

Hazırlanan karışımlar ve deneyde kullanılan hammadde miktarları aşağıdaki tabloda gösterilmektedir.

Tablo 3.9: Zeolitin yüzey modifikasyonu

KARIŞIMLAR	225µm ZEOLİT (gram)	20µm ZEOLİT (gram)	GAPTES (ml)	GGPTMS (ml)	ETİL ALKOL ÇÖZEL. (ml)	KURUTMA SÜRESİ (saat)
KARIŞIM 1	210	-----	-----	1,964	420	4
KARIŞIM 2	210	-----	-----	3,928	420	4
KARIŞIM 3	210	-----	-----	5,893	420	4
KARIŞIM 4	210	-----	2,21	-----	420	4
KARIŞIM 5	210	-----	4,42	-----	420	4
KARIŞIM 6	210	-----	6,63	-----	420	4
KARIŞIM 7	-----	210	-----	1,964	420	6
KARIŞIM 8	-----	210	-----	3,928	420	6
KARIŞIM 9	-----	210	-----	5,893	420	6
KARIŞIM 10	-----	210	2,21	-----	420	6
KARIŞIM 11	-----	210	4,42	-----	420	6
KARIŞIM 12	-----	210	6,63	-----	420	6

3.3. Ekstrüzyon İşlemi

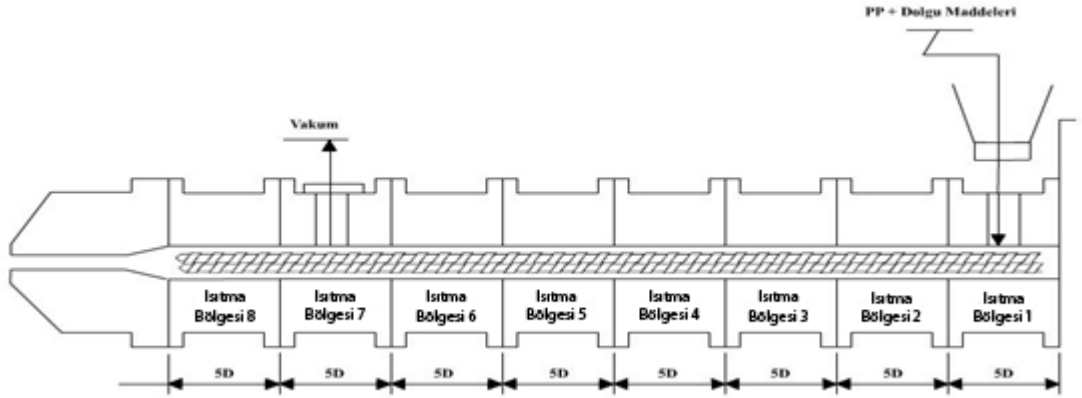
APV firmasına ait 19 mm çapında, 500 rpm vida döndürme hızına çıkabilen, L/D oranı 40/1 olan çift vidalı bir ekstrüder karışımların hazırlanmasında kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan ekstrüder 8 adet ısıtma bölgesine sahiptir. Ayrıca, ekstrüder şaftının hızını (0-500 rpm) gösteren bir analog metreye, operasyon hızında karıştırıcının şaftlarını döndürmek için gerekli olan makine torkunu gösteren bir dijital göstereye, her bir ısıtma bölgesinin gerçek sıcaklığını ısı ölçerlerle ölçen PID

sıcaklık kontrolörlerine ve eriyik basıncını ölçen göstergelere sahiptir. Gaz çıkışı ise 7. ısıtma bölgesinde sağlanmaktadır.

Polipropilen granüller ve dolgu maddeleri ekstrüderin besleme hunisi kısmına beslenmeden önce, dolgu maddelerinin polipropilen yüzeyine daha iyi bir şekilde yapışmasını sağlayarak besleme hunisi kısmında kullanılan dolgu maddesinin dibe çökmesini önlemek için White Oil (her bir karışım için 5 gram kullanıldı) ile bir mikserde karıştırıldı.

Karışım işlemi mikserde yapıldıktan sonra hazırlanan karışımlar ekstrüderin besleme hunisi kısmından beslendi. Karıştırılan malzeme ekstrüderin en uç kısmında bulunan kalıptan çıktıktan sonra, katılaşması ve soğuması için soğutma havuzuna aktarıldı. Soğutma havuzundan çıkan malzemeler ACCRAPAK marka bir kesici ile kesilerek granül hal alması sağlanarak, enjeksiyonla kalıplama işlemi için hazır hale getirildi. Saatte 2,1 kg ürün elde edilecek şekilde sisteme polipropilen ve dolgu maddesi beslenmiştir.

Şekil 3.1' de ekstrüderin kesiti, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3' de ekstrüderin genel görünüşü, Tablo 3.10 ve 3.11'de hazırlanan karışımların adı ve kullanılan maddelerin miktarları ve Tablo 3.12'de ise hazırlanan karışımlar için ekstrüder şartları verilmektedir.



Şekil 3.1: Deneylerde kullanılan ekstrüderin kesiti



Şekil 3.2: Deneylerde kullanılan ekstrüderin genel görünüşü



Şekil 3.3: Su banyosu ve kese bölümü

Tablo 3.10: Talk, kaolin, kalsit ve barit ile hazırlanan karışımlar ve isimlendirme

Karışım Adı	PP (%w)	Talk (%w)	Kaolin (%w)	Kalsit (%w)	Barit (% w)	İsmlendirme
Karışım 1	100	-----	-----	-----	-----	Saf PP
Karışım 2	90	10	-----	-----	-----	PP + 10T
Karışım 3	80	20	-----	-----	-----	PP + 20T
Karışım 4	70	30	-----	-----	-----	PP + 30T
Karışım 5	60	40	-----	-----	-----	PP + 40T
Karışım 6	90	-----	10	-----	-----	PP + 10K
Karışım 7	80	-----	20	-----	-----	PP + 20K
Karışım 8	70	-----	30	-----	-----	PP + 30K
Karışım 9	60	-----	40	-----	-----	PP + 40K
Karışım 10	90	-----	-----	10	-----	PP + 10C
Karışım 11	80	-----	-----	20	-----	PP + 20C
Karışım 12	70	-----	-----	30	-----	PP + 30C
Karışım 13	60	-----	-----	40	-----	PP + 40C
Karışım 14	90	-----	-----	-----	10	PP + 10B
Karışım 15	80	-----	-----	-----	20	PP + 20B
Karışım 16	70	-----	-----	-----	30	PP + 30B
Karışım 17	60	-----	-----	-----	40	PP + 40B
Karışım 18	70	-----	20	-----	10	PP + 10B + 20K
Karışım 19	70	-----	10	-----	20	PP + 20B + 10K
Karışım 20	70	-----	-----	20	10	PP + 10B + 20C
Karışım 21	70	-----	-----	10	20	PP + 20B + 10C
Karışım 22	70	20	-----	-----	10	PP + 10B + 20T
Karışım 23	70	10	-----	-----	20	PP + 20B + 10T

Tablo 3.11: Zeolit ile hazırlanan karışımlar ve isimlendirme

Karışım adı	PP (%w)	PP-g-MAH (%w)	20µm zeolit (%w)	225µm zeolit (%w)	İsimlendirme
Karışım 24	99	-----	1	-----	PP + %1Z ₁
Karışım 25	97	-----	3	-----	PP + %3Z ₁
Karışım 26	94	-----	6	-----	PP + %6Z ₁
Karışım 27	99	-----	-----	1	PP + %1Z ₂
Karışım 28	97	-----	-----	3	PP + %3Z ₂
Karışım 29	94	-----	-----	6	PP + %6Z ₂
Karışım 30	96.5	2.5	-----	1	PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁
Karışım 31	94.5	2.5	-----	3	PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁
Karışım 32	91.5	2.5	-----	6	PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁
Karışım 33	96.5	2.5	-----	1	PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₁
Karışım 34	94.5	2.5	-----	3	PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₁
Karışım 35	91.5	2.5	-----	6	PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₁
Karışım 36	96.5	2.5	-----	1	PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₁
Karışım 37	94.5	2.5	-----	3	PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₁
Karışım 38	91.5	2.5	-----	6	PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₁
Karışım 39	96.5	2.5	-----	1	PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₂
Karışım 40	94.5	2.5	-----	3	PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₂
Karışım 41	91.5	2.5	-----	6	PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₂
Karışım 42	96.5	2.5	-----	1	PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₂
Karışım 43	94.5	2.5	-----	3	PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₂
Karışım 44	91.5	2.5	-----	6	PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₂
Karışım 45	96.5	2.5	-----	1	PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂
Karışım 46	94.5	2.5	-----	3	PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂
Karışım 47	91.5	2.5	-----	6	PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂
Karışım 48	96.5	2.5	1	-----	PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂
Karışım 49	94.5	2.5	3	-----	PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂
Karışım 50	91.5	2.5	6	-----	PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂
Karışım 51	96.5	2.5	1	-----	PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂
Karışım 52	94.5	2.5	3	-----	PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂
Karışım 53	91.5	2.5	6	-----	PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂
Karışım 54	96.5	2.5	1	-----	PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂
Karışım 55	94.5	2.5	3	-----	PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂
Karışım 56	91.5	2.5	6	-----	PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂

Tablo 3.12: Hazırlanan karışımlara ait ekstrüzyon şartları

Karışımlar	Kovan Sıcaklıkları (°C)	Basınç (bar)	Vida hızı (rpm)
Saf PP	220-220-230-230-230-210-200-185	70-80	270
PP + 10T	220-220-230-230-230-210-200-185	70-80	270
PP + 20T	220-220-230-230-230-210-200-185	70-80	270
PP + 30T	220-220-230-230-230-210-200-185	70-80	270
PP + 40T	220-220-230-230-230-210-200-185	70-80	270
PP + 10K	220-220-230-230-230-210-200-185	70-80	270
PP + 20K	220-220-230-230-230-210-200-185	70-80	270
PP + 30K	220-220-230-230-230-210-200-185	70-80	270
PP + 40K	220-220-230-230-230-210-200-185	70-80	270
PP + 10C	220-220-230-230-230-210-200-185	70-80	270
PP + 20C	220-220-230-230-230-210-200-185	70-80	270
PP + 30C	220-220-230-230-230-210-200-185	70-80	270
PP + 40C	220-220-230-230-230-210-200-185	70-80	270
PP + 10B	220-220-230-230-230-210-200-185	70-80	270

Tablo 3.12 (Devam): Hazırlanan karışımlara ait ekstrüzyon şartları

PP + 20B	220-220-230-230-230-210-200-185	70-80	270
PP + 30B	220-220-230-230-230-210-200-185	70-80	270
PP + 40B	220-220-230-230-230-210-200-185	70-80	270
PP + 10B + 20K	220-220-230-230-230-210-200-185	70-80	270
PP + 20B + 10K	220-220-230-230-230-210-200-185	70-80	270
PP + 10B + 20C	220-220-230-230-230-210-200-185	70-80	270
PP + 20B + 10C	220-220-230-230-230-210-200-185	70-80	270
PP + 10B + 20T	220-220-230-230-230-210-200-185	70-80	270
PP + 20B + 10T	220-220-230-230-230-210-200-185	70-80	270
PP + %1Z ₁	220-230-230-230-230-220-205-185	88-92	276
PP + %2Z ₁	220-230-230-230-230-220-205-185	88-92	276
PP + %3Z ₁	220-230-230-230-230-220-205-185	88-92	276
PP + %1Z ₂	220-230-230-230-230-220-205-185	88-92	276
PP + %2Z ₂	220-230-230-230-230-220-205-185	88-92	276
PP + %3Z ₂	220-230-230-230-230-220-205-185	88-92	276
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁	220-230-230-230-230-220-205-185	68-70	287
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁	220-230-230-230-230-220-205-185	68-70	287
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁	220-230-230-230-230-220-205-185	74-78	287
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₁	220-230-230-230-230-220-205-185	78-80	287
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₁	220-230-230-230-230-220-205-185	78-82	288
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₁	220-230-230-230-230-220-205-185	78-81	288
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₁	220-230-230-230-230-220-205-185	78-80	288
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₁	220-230-230-230-230-220-205-185	77-80	290
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₁	220-230-230-230-230-220-205-185	70-72	288
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₂	220-230-230-230-230-220-205-185	70-72	290
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₂	220-230-230-230-230-220-205-185	70-72	290
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₂	220-230-230-230-230-220-205-185	70-72	290
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₂	220-230-230-230-230-220-205-185	70-72	290
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₂	220-230-230-230-230-220-205-185	70-72	290
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₂	220-230-230-230-230-220-205-185	70-72	290
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂	220-230-230-230-230-220-205-185	70-72	290
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂	220-230-230-230-230-220-205-185	70-72	290
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂	220-230-230-230-230-220-205-185	70-72	290
PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂	220-230-230-230-230-220-205-185	70-72	290
PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂	220-230-230-230-230-220-205-185	70-72	288
PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂	220-230-230-230-230-220-205-185	70-72	278
PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂	220-230-230-230-230-220-205-185	79-82	278
PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂	220-230-230-230-230-220-205-185	87-90	276
PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂	220-230-230-230-230-220-205-185	87-90	276
PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂	220-230-230-230-230-220-205-185	87-90	276
PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂	220-230-230-230-230-220-205-185	87-90	276
PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂	220-230-230-230-230-220-205-185	88-92	276

3.4. Enjeksiyonla Kalıplama İşlemi

Enjeksiyonla kalıplama, plastik sanayinde çok yaygın kullanılan bir prosestir. Enjeksiyon ekipmanı, prosese uygun bir ekstrüder ve ucuna değiştirilebilen kalıp takılabilen mengenalı bir presten oluşur. Silindirin bir ucunda bulunan huniden granül haldeki şekil verilecek malzeme beslenir. Genellikle ileri-geri çalışan bir

ekstrüder (sonsuz vida) kullanılır. Vidanın ucunda tek yönlü valf ya da kontrol halkası bulunur. Döngü, vida gövde içerisinde ileri konumdayken başlar. Vida gövde içerisinde dönerek erimiş plastiği, doğru kontrol halkasından geçirip vidanın önüne doğru besler. Erimiş plastik vidanın önünde birikirken, vida, erime basıncıyla ekstrüder gövdesi içinde geriye doğru itilir. Vidanın önünde uygun bir miktar erimiş plastik biriktiğinde, vida hızla ileri doğru hareket ettirilerek piston görevi görür ve erimiş plastiği yüksek basınç altında mengenele kalıba enjekte eder. Kalıp dolar ve bir soğutma süresinin ardından mengene açılır ve kalıplanmış ürün kalıptan geri alınır. Daha sonra vida başlangıç konumuna çekilerek bir sonraki çevrim için hazırlanır [9]. Hazırlanan kalıplardan darbe testleri, çekme testleri ve ısıl yaşlandırma testleri için örnekler hazırlanmıştır.

Enjeksiyonla kalıplama işleminde SUPERMASTE SM-60 HC marka enjeksiyon makinesi kullanılmıştır. Enjeksiyon kalıplama işlemi boyunca 225-235 °C arasında değişen enjeksiyon sıcaklıkları, 30-35 bar arasında değişen enjeksiyon basınçları, 10 mm/saniye enjeksiyon hızı gibi enjeksiyon kalıplama şartları uygulanmıştır. Şekil 3.4 ve Şekil 3.5’ de deneylerde kullanılan enjeksiyon kalıplama cihazı görülmektedir.



Şekil 3.4: Deneylerde kullanılan enjeksiyon kalıplama cihazı



Şekil 3.5: Deneylerde kullanılan enjeksiyon kalıplama cihazı

Şekil 3.6'da hazırlanan kalıplar ve darbe ve çekme testi için bu kalıplardan elde edilen test örnekleri görülmektedir.



Şekil 3.6: Hazırlanan örnekler

3.5. Fiziksel Testler

3.5.1. Kül testi

Polipropilen içerisine ekstrüder aşamasında katılan dolgu maddelerinin, ekstrüder aşaması ve enjeksiyonla kalıplama aşaması tamamlandıktan sonra, elde edilen kompozit malzemeler içerisindeki miktarını belirlemek için kül testleri yapılmıştır. Kül testlerinin gerçekleştirilmesinde NÜVE MF 120 marka kül fırını kullanılmıştır. Deneyler ISO 3451-1 standardına göre yapılmıştır [52].

Deneye tabi tutulacak malzemedan etkilenmeyen, porselenden yapılmış bir kroze kullanılmıştır. Dolgu maddelerinin bozunmasını önlemek için kül fırınının sıcaklığı 600 ± 25 °C'ye ısıtılmıştır. Boş kroze, deney sıcaklığındaki kül fırınında ısıtılarak, kütlesi sabit tartıma getirilmiştir. Kroze içerisinde ki kül ile etkileşmeyen, uygun bir nem çekici madde ihtiva eden bir desikatörde 1 saat süreyle veya oda sıcaklığına düşünceye kadar soğutmaya bırakılmıştır ve kütlesi analitik terazide 0,1 mg doğrulukla tartılmıştır. Yeterli miktarda deney numunesi, krozenin yarısını dolduracak şekilde krozeye konmuş ve test numunesi ile birlikte tartılmıştır. Kroze, önceden belirtilen sıcaklığa kadar ısıtılmış kül fırınına konularak 30 dakika süreyle kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. 30 dakika sonunda kül fırınından alınan kroze desikatöre konulmuş, 1 saat süreyle veya oda sıcaklığına düşünceye kadar soğutmaya bırakılmış ve kütlesi analitik terazide 0,1 mg doğrulukla tartılmıştır. Hazırlanan kompozit malzemelerin içindeki kül miktarı veya inorganik dolgu maddesi miktarı aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\text{Kül Yüzdesi} = (m_2 - m_1/m_0) \times 100 \quad (3.1)$$

m_2 : Kroze + deney parçasının ağırlığı (test yapıldıktan sonra) (g)

m_1 : Krozenin ağırlığı (g)

m_0 : Deney parçasının ağırlığı (g)

Şekil 3.7’de deneylerde kullanılan kül fırını görülmektedir.



Şekil 3.7: Deneylerde kullanılan kül fırını

3.5.2. Sertlik testi

Elde edilen kompozit malzemelerin sertlik testlerinde ZWICK marka SHORE D tipi sertlik test cihazı kullanılmıştır. Testler, ISO 868 standardına göre yapılmıştır [53].

Bu testte, numune sert ve yatay bir yüzey üzerine konmuştur. Durometre dikey pozisyonda ve test numunesinin herhangi bir köşesinden 9 mm uzaklıkta olacak şekilde tutulmuştur. Mümkün olduğu kadar hızlı bir şekilde, ani şoklar yapmadan yeterli basınç uygulanarak durometrenin sivri ucu ile test numunesi temas ettirilmiştir. 15 ± 1 s bekledikten sonra sertlik test cihazının skalası okunmuştur. Test numunesinin birbirinden en az 6 mm uzaklıktaki beş noktasından ölçüm yapılmış ve bu beş değerlerin ortalaması alınarak test numunesinin sertliği tespit edilmiştir. Şekil 3.8’de deneylerde kullanılan sertlik test cihazı görülmektedir.



Şekil 3.8: Deneylerde kullanılan sertlik test cihazı

3.5.3. Yoğunluk testi

Elde edilen kompozit malzemelerin yoğunluklarını belirlemek için ISO 1183 standardına göre METTLER TOLEDO marka yoğunluk test cihazı ile yoğunluk testleri yapılmıştır [54].

Yoğunluk testi yapılırken; ölçümü yapılacak numunenin hacminin 1 cm³'den az olmamasına, numunenin yüzeyinin ve köşelerinin düzgün olmasına, numunenin üzerinde yağ, toz ve yabancı kimyasalların olmadığı kontrol edilmiştir. Yoğunluğu

ölçülecek numuneden parça alınmıştır. Behere, askının 10 mm üzerine gelecek şekilde alkol doldurulmuştur. Askı sistemi beheri ortalayacak şekilde, hava kabarcığı olmadığından emin olunarak teraziye yerleştirilmiştir. Hazırlanan numune askı üzerine konularak tartılmış ve ağırlığı kaydedilmiştir. Daha sonra numune alkol içinde tartılmış ve ağırlığı kaydedilmiştir. Elde edilen verilerden malzemenin yoğunluğu aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\text{Yoğunluk} \left(\frac{g}{cm^3} \right) = (M_1/M_1 - M_2) \times Q_A \quad (3.2)$$

M_1 : Numunenin askı üzerindeki ağırlığı (g)

M_2 : Numunenin alkol içindeki ağırlığı (g)

Q_A : Alkolün yoğunluğu (23 °C ± 0.5 °C'de 0,84 g/cm³)

Şekil 3.9'da deneylerde hazırlanan test örneklerinin yoğunluklarının nasıl ölçüldüğü gösterilmektedir.



Şekil 3.9: Deneylerde yoğunlukların hesaplanması

3.5.4. Eriyik akış indisi (M.F.I) testi

Bu test, önceden belirlenen sıcaklık ve yük şartları altında, ekstrüzyon plastometresinin kovanındaki piston konumu şartlarında (PP için 230 °C, 2,16 kg), belirli uzunluk ve çaptaki kalıptan akan erimiş reçinenin ekstrüzyon hızının belirlenmesinde kullanılmıştır. Testler, DAVENPORT marka test cihazı ile ISO 1133 standardına göre yapılmıştır [55].

Granül haldeki malzeme, hazneye yüklenmiş ve sıkıştırma kolları yardımıyla hava kalmayacak şekilde sıkıştırılmıştır. Daha sonra piston kolu yerleştirilmiştir. 5 gram test numunesi alınarak 4 dakika süreyle 1 kg'lık bir ön yüke tabi tutulmuştur. Daha sonra polipropilen için gerekli olan 2,16 kg'lık yük numuneyi sıkıştırmada kullanılmıştır. Pistonun daha fazla aşağı inmemesi için numunenin akışkanlığına göre 8 veya 9 cm boyunda metal aparat yerleştirilmiştir. Makinenin sıcaklığı 230 °C'ye set edilmiştir. Sıcaklık etkisi ile eriyen malzeme kalıp ucundan çıkmaya başlamıştır. Kalıp ucundan çıkan parçalar belirli zaman aralıkları ile bir spatül yardımıyla kesilmiştir. Birkaç parça kesildikten sonra bu parçaların ağırlıkları hassas terazide tartılarak bir ortalama ağırlık bulunmuştur. Böylelikle kalıptan 10 dakika süreyle akan malzemenin kütlesi bulunmuştur. Malzemenin eriyik akış indisi (g/10 dakika cinsinden) aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$M.F.I. = \frac{600 \times m}{t} \quad (3.3)$$

m : Kesilen parçaların ortalama kütlesi (g)

t : Kesme zaman aralıkları (s)

600 : g/s birimini g/10 dakika (600s) birimine çevirmek için kullanılan faktör.

Şekil 3.10'da deneylerde kullanılan M.F.I. test cihazı görülmektedir.



Şekil 3.10: Deneylerde kullanılan M.F.I. test cihazı

3.6. Mekanik Testler

3.6.1. Çekme testi

Bu test, işaretli iki nokta arasında deneye tabi tutulan kısmın orijinal kesitinin birim alanına uygulanan kuvveti (çekme gerilmesi) ve deney parçasına uygulanan çekme gerilmesi altında, deney parçasının işaretli noktalar arasındaki boyutunda meydana gelen farkın ilk uzunluğuna oranını (% uzama) tespit etmek için yapılmıştır. Testler LLOYD marka bir çekme test cihazı ile ISO 37 standardına uygun olarak yapılmıştır [56].

Çekme testleri oda sıcaklığında (23 °C) yapılmıştır. 0,6 cm eninde ve 11,5 cm uzunluğunda papyon örnekler hazırlanmıştır. Örnek kalınlığı mikrometre ile ölçülerek bilgisayara girilmiştir. Fosfor yapıştırma aparatı ile örnek üzerine 25 mm

aralıkta ve aynı hizada yuvarlak 2 adet fosfor bandı yapıştırılmıştır. Daha sonra lazer açılmıştır. Örnek çekme cihazının çeneleri arasına yerleştirilmiştir. Testler, 50 mm/dakika çekme hızı ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz, örnek kopana kadar çekme işlemine devam etmiştir. Kopma sonrasında, % uzama ve akma dayanımı değerleri grafikten okunmuştur. Şekil 3.11’de deneylerde kullanılan çekme test cihazı görülmektedir.



Şekil 3.11: Deneylerde kullanılan çekme test cihazı

3.6.2. Darbe testi

Belirli şartlar altında, elde edilen kompozit malzemelerin Izod Darbe Dayanımlarını belirlemek için darbe testleri gerçekleştirilmiştir. Izod Darbe Dayanımı testleri ZWICK/ROELL marka bir darbe test cihazı ile ISO 180 standardına göre gerçekleştirilmiştir [57].

Testler 23 °C’de yapılmıştır. Öncelikle test edilecek numunenin genişliği ve kalınlığı ölçülmüştür. Daha sonra çentik açma cihazı ile test numunesinde 2 mm derinlikte

çentik açılmıştır. Çentik açılan malzeme darbe makinesinin alt sıkıştırma bölümüne sıkıştırılmıştır. Daha sonra, sarkaç belirli bir yükseklikten ilk hızsız olarak bırakılmıştır. Numune kırıldıktan sonra, sarkacın çıktığı yükseklik değeri ölçülmüş, numuneyi kırmak için gerekli olan enerji miktarı hesaplanmıştır. Hesaplama işlemi aşağıdaki şekilde yapılmıştır.

$$\text{İzod Darbe Enerjisi} = \frac{E_c}{h b} \times 1000 \quad (3.4)$$

E_c : Test numunesi tarafından kırılırken Joule cinsinden absorbe edilen enerji

h : mm cinsinden test numunesinin kalınlığı

b : mm cinsinden test numunesinin genişliği

Şekil 3.12’de deneylerde kullanılan darbe test cihazı görülmektedir.



Şekil 3.12: Deneylerde kullanılan darbe test cihazı

3.6.3. Isı ile yaşlandırma testi

Isı ile yaşlandırma testleri FN 400 NÜVE marka bir etüv ve LLOYD marka test cihazı kullanılarak yapılmıştır. Testler yapılırken ISO 188 standardı baz alınmıştır [58].

Bu test, belirli zaman aralıklarında ve belirlenen bir sıcaklıkta plastik malzemelerin ısı etkisi altında, mekanik özelliklerindeki değişimleri incelemeye kullanılmıştır. Testler 105 °C'de ve test numunelerinin belirli zaman aralıklarında (1, 3, 5 ve 7 gün) etüvde yaşlandırılmaları ile gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin yaşlandırılması sonucunda, çekme testinde olduğu gibi, yaşlandırılan örnekler çekilerek akma dayanımları ve % uzama değerleri tespit edilmiştir. Malzemelerin yaşlandırılması sonucunda akma dayanımı ve % uzama değerlerinde meydana gelen % kayıp değerleri aşağıdaki şekilde bulunmuştur.

$$\text{Uzama için \% kayıp değeri} = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \times 100 \quad (3.5)$$

L_0 : Malzemenin yaşlanmadan önceki % uzama değeri

L_1 : Malzemenin yaşlanmadan sonraki % uzama değeri

$$\text{Akma dayanımı için \% kayıp değeri} = \frac{G_0 - G_1}{G_0} \times 100 \quad (3.6)$$

G_0 : Malzemenin yaşlanmadan önceki akma dayanımı değeri

G_1 : Malzemenin yaşlanmadan sonraki akma dayanımı değeri

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Ekstrüder ile hazırlanan polipropilen karışımları enjeksiyon kalıplama yöntemi ile kalıplandıktan sonra, testlerin gerçekleştirilebileceği numuneler hazırlanmıştır. Bu numunelerden yararlanarak da yoğunluk ve sertliği içeren fiziksel testler ve darbe, çekme ve ısıl yaşlanmayı içeren mekanik testler gerçekleştirilmiştir. M.F.I. testleri ise ekstrüder işleminden elde edilen granüllerden yararlanılarak yapılmıştır.

4.1. Fiziksel Test Sonuçları ve Tartışma

Polipropilene; talk, kaolin, kalsit, barit ve zeolit ilavesi ile hazırlanan karışımların fiziksel özelliklerini belirlemek amacıyla kül, sertlik, yoğunluk ve eriyik akış indeksi (M.F.I.) testleri yapılmıştır. Fiziksel testler sonucu elde edilen veriler Tablo 4.1’de gösterilmektedir.

Tablo 4.1: Fiziksel test sonuçları

Karışımlar	Kül miktarı (%)	Sertlik (Shore D)	Yoğunluk (g/cm ³)	M.F.I. (g/10 dakika)
Saf PP	-----	69,50	0,90	0,40
PP + 10T	9,63	72,00	0,96	0,80
PP + 20T	19,97	73,00	1,04	0,70
PP + 30T	29,22	74,50	1,12	0,70
PP + 40T	39,44	76,00	1,21	0,60
PP + 10K	9,76	72,00	0,95	0,60
PP + 20K	19,73	73,00	1,01	0,70
PP + 30K	29,21	75,00	1,09	1,00
PP + 40K	39,11	76,00	1,18	1,30
PP + 10C	9,78	72,00	0,96	0,80
PP + 20C	19,65	74,00	1,02	0,80
PP + 30C	29,87	75,00	1,10	0,70
PP + 40C	39,84	76,00	1,17	0,60
PP + 10B	9,62	72,00	0,97	1,00
PP + 20B	19,71	73,00	1,06	1,20
PP + 30B	29,92	73,50	1,16	1,20
PP + 40B	39,17	74,00	1,31	1,20
PP + 10B + 20K	29,32	73,50	1,09	0,90
PP + 20B + 10K	29,42	73,50	1,18	0,80
PP + 10B + 20C	29,54	73,50	1,11	0,90
PP + 20B + 10C	29,63	72,50	1,14	0,90
PP + 10B + 20T	29,70	74,50	1,14	1,10
PP + 20B + 10T	29,68	74,50	1,21	1,10

Tablo 4.1 (Devam): Fiziksel test sonuçları

PP + %1Z ₁	0,97	70,00	0,91	0,80
PP + %3Z ₁	2,93	71,00	0,92	0,70
PP + %6Z ₁	5,90	71,50	0,93	0,70
PP + %1Z ₂	0,95	70,00	0,91	0,90
PP + %3Z ₂	2,91	71,00	0,92	0,70
PP + %6Z ₂	5,93	72,00	0,93	0,70
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁	0,98	70,00	0,91	0,80
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁	2,97	71,00	0,92	0,70
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁	5,89	72,00	0,93	0,60
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₁	0,96	70,00	0,91	0,70
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₁	2,95	71,00	0,92	0,60
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₁	5,93	72,00	0,93	0,60
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₁	0,96	70,00	0,91	0,70
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₁	2,92	71,00	0,92	0,60
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₁	5,90	72,00	0,93	0,60
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₂	0,95	70,50	0,91	0,80
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₂	2,94	71,50	0,92	0,70
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₂	5,93	73,00	0,93	0,70
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₂	0,94	70,50	0,91	0,80
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₂	2,91	71,50	0,92	0,70
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₂	5,89	73,00	0,93	0,70
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂	0,97	70,50	0,91	0,80
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂	2,93	71,50	0,92	0,70
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂	5,90	73,00	0,93	0,70
PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂	0,94	70,50	0,91	0,90
PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂	2,95	71,50	0,92	0,70
PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂	5,92	72,00	0,93	0,70
PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂	0,96	70,50	0,91	0,80
PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂	2,93	71,50	0,92	0,80
PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂	5,93	72,00	0,93	0,70
PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂	0,98	70,50	0,91	0,80
PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂	2,96	71,50	0,92	0,70
PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂	5,92	72,00	0,93	0,70

4.1.1. Kül testi

Polipropilen ve dolgu maddeleri ile hazırlanan karışımların kül testleri bölüm 3.5.1’de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiş ve elde edilen test sonuçları Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

Kül testlerinin yapılmasının amacı, ekstrüzyon işlemi sırasında dolgu maddelerinin istenilen yüzdelerde polipropilen içerisine katılıp katılmadığını anlamaktır. Kül testi sonuçlarını incelediğimizde dolgu maddelerinin az miktarda kayıplar yaşansa da istenilen oranlarda polipropilen içerisine katıldığı görülmüştür.

Dolgu maddesi oranının % 30’da sabitlendiği ikili karışımlarda da, tek dolgu maddesi içeren karışımlarda olduğu gibi ekstrüzyon işlemi sırasında dolgu maddelerinin başarılı bir şekilde polipropilen içerisine katıldığı görülmüştür.

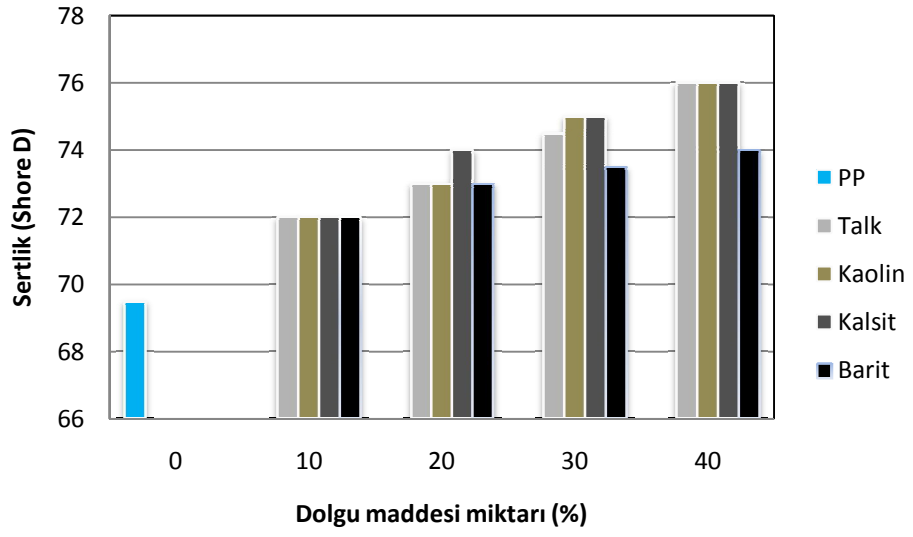
4.1.2. Sertlik testi

Polipropilen ve dolgu maddeleri ile hazırlanan karışımların sertlik testleri bölüm 3.5.2’de anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sertlik test sonuçları Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Bu test sonuçları kullanılarak, dolgu maddelerinin polipropilen içerisinde değişen oranlarına karşı sertlik (Shore D) grafikleri Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da gösterilmiştir.

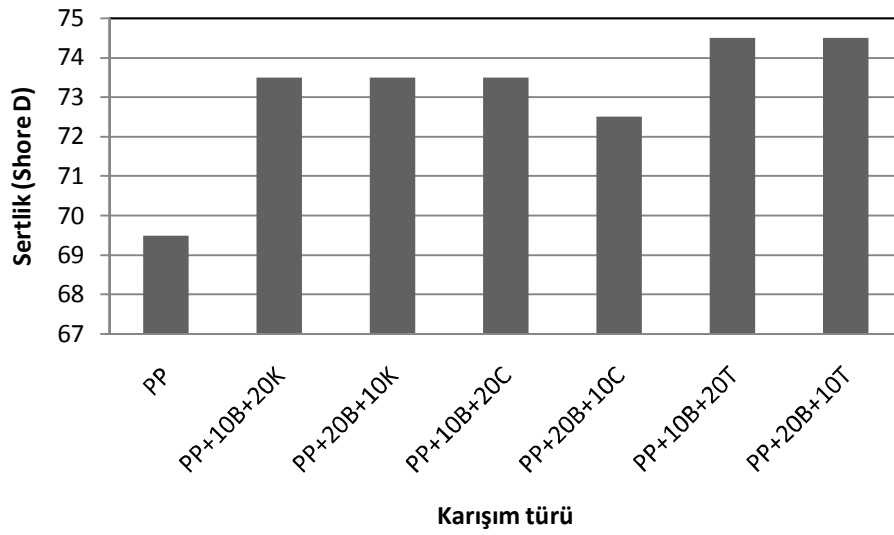
Şekil 4.1’de görüldüğü gibi, dört farklı dolgu maddesinin de (talk, kaolin, kalsit ve barit) eklenmesiyle polipropilenin sertlik değerlerinde artışlar meydana gelmiştir. Artan dolgu maddesiyle birlikte polipropilenin yüzeyi daha da sertleşmiştir.

Şekil 4.2’de, barit ve ikinci bir dolgu maddesinin aynı anda PP içerisine katıldığında sertlikte meydana gelen değişimler gösterilmiştir. İki dolgu maddesinin birlikte polipropilen içine katıldığı durumlarda da sertlik değerlerinde artışlar meydana gelmiştir. Şekil 4.3’de yüzeyi modifiye edilmemiş zeolitin, PP içerisine eklendiğinde sertlikte meydana gelen değişimler gösterilmiştir. Diğer katkı maddelerinin de olduğu gibi zeolitin de PP ile birlikte kullanılması PP’nin yüzeyinde sertleşmeye neden olmuş ve artan zeolit miktarı ile birlikte sertlik değerleri de artmıştır. Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da ise, yüzeyi amino ve epoksi silanla modifiye edilmiş zeolit taneciklerinin PP içerisine eklendiğinde sertlikte meydana gelen değişimler gösterilmiştir. Hem yüzeyi modifiye edilmiş hem de modifiye edilmemiş zeolit taneciklerinin PP içerisine katıldığında, sertlikte meydana gelen artışın aynı olduğu gözlenmiştir.

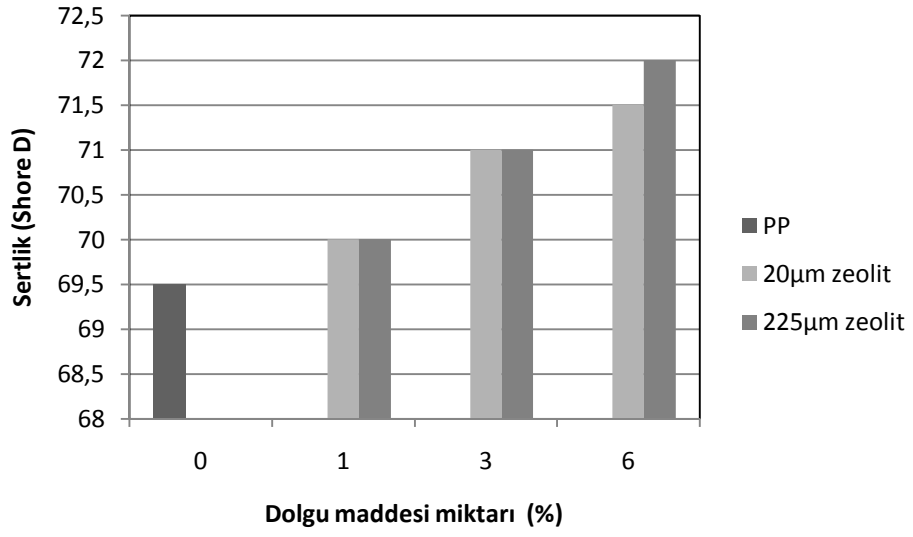
Sertlik testi sonuçlarından, zeolitin PP’nin yüzeyini diğer katkı maddelerine göre daha fazla sertleştirdiği, zeoliti ise sırasıyla kalsit, kaolin, talk ve baritin izlediği tespit edilmiştir. Dolgu maddesi ilavesinin polipropilene sertlik kazandırdığı gözlenmiştir.



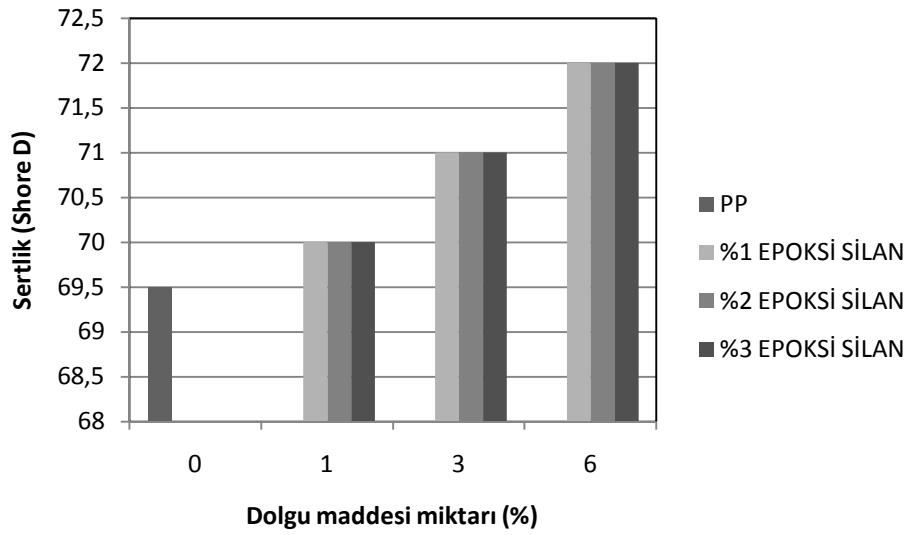
Şekil 4.1: Dolgu maddesi içeren karışımların sertlik değişimleri



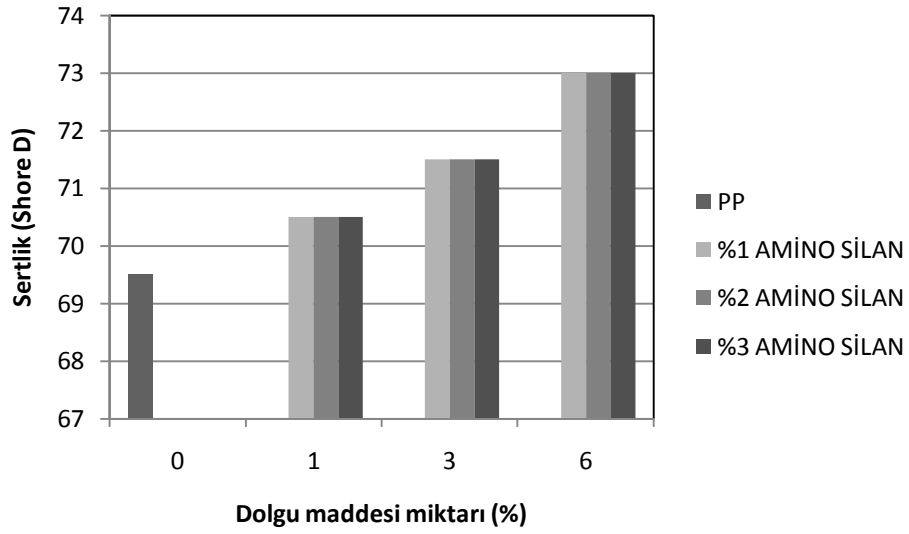
Şekil 4.2: İki dolgu maddesi içeren karışımların sertlik değişimleri



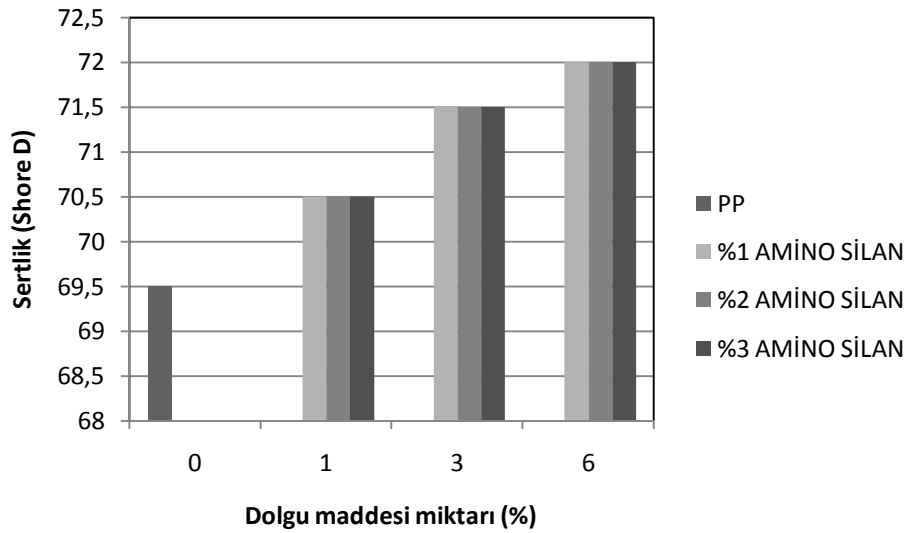
Şekil 4.3: Zeolit içeren karışımların sertlik değişimleri



Şekil 4.4: Yüzeyi epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların sertlik değişimleri



Şekil 4.5: Yüzevi amino silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların sertlik değişimleri



Şekil 4.6: Yüzevi amino silanla modifiye edilmiş 20 µm zeolit içeren karışımların sertlik değişimleri

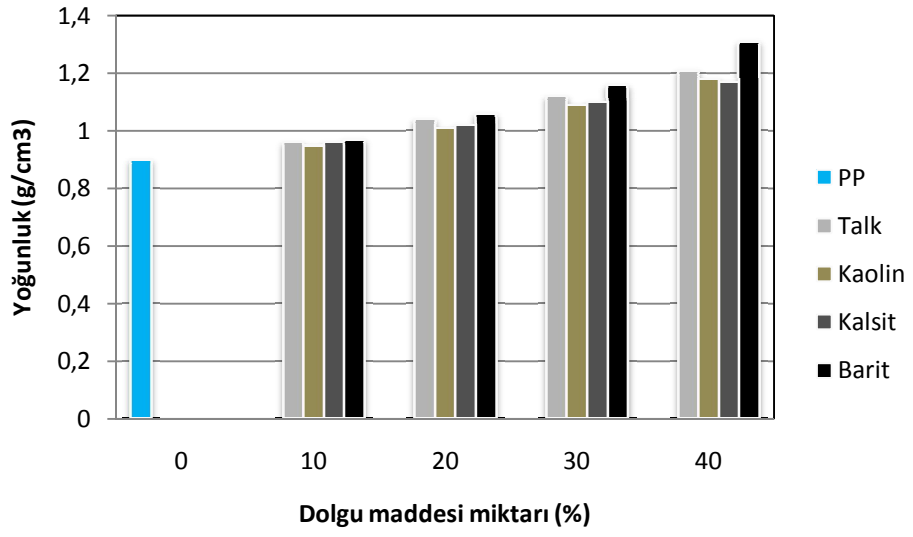
4.1.3. Yoğunluk testi

Polipropilen ve dolgu maddeleri ile hazırlanan karışımların yoğunluk testleri bölüm 3.5.3'de anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiş ve elde edilen yoğunluk test sonuçları Tablo 4.1'de gösterilmiştir. Bu test sonuçları kullanılarak da dolgu maddelerinin polipropilen içerisinde değişen oranlarına karşı yoğunluk grafikleri Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de gösterilmiştir.

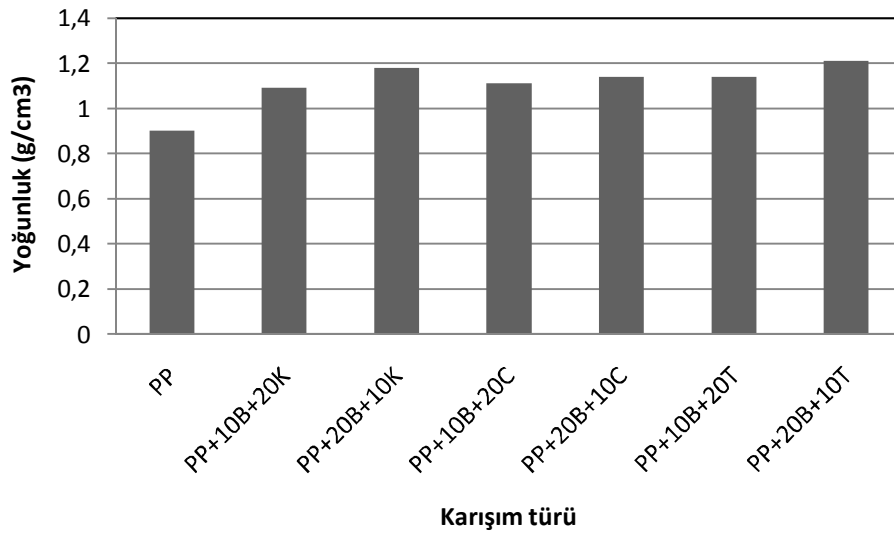
Şekil 4.7’de PP içerisine talk, kaolin, kalsit ve barit katıldığında ve Şekil 4.9’da ise PP içerisine zeolit katıldığında elde edilen kompozitlerin yoğunluk değişimleri gösterilmiştir. Polipropilen içerisinde dolgu maddesi kullanımı yoğunluk değerlerinde artışa neden olmuştur. Dolgu maddesi yüzdesinin artmasıyla yoğunluk değerlerinde de artış devam etmiştir. Deneyleerde kullanılan polipropilenin yoğunluğu $0,905 \text{ g/cm}^3$, talkın yoğunluğu $2,78 \text{ g/cm}^3$, kaolinin yoğunluğu $2,60 \text{ g/cm}^3$, kalsitin yoğunluğu $2,70 \text{ g/cm}^3$, baritin ve zeolitin yoğunlukları ise $4,20 \text{ g/cm}^3$ ’dür. Görüldüğü gibi, kullanılan dolgu maddelerinin yoğunluk değerleri polipropilenden yüksek olduğu için, polipropilen ile birlikte dolgu maddesi kullanımı karışımların yoğunluk değerlerinde artışa neden olmuştur. Baritin yoğunluğu diğer dolgu maddelerinin yoğunluk değerlerine göre daha yüksek olduğu için, barit içeren karışımların yoğunluk değerleri kısmen de olsa diğer dolgu maddelerini içeren karışımların yoğunluk değerlerine göre yüksek çıkmıştır.

Şekil 4.8’de, barit ve ikinci bir dolgu maddesinin aynı anda PP içerisine katıldığında yoğunlukta meydana gelen değişimler gösterilmiştir. İkili karışımlarda da, benzer şekilde barit miktarının artışıyla doğru orantılı olarak yoğunluk değerlerinin de arttığı tespit edilmiştir.

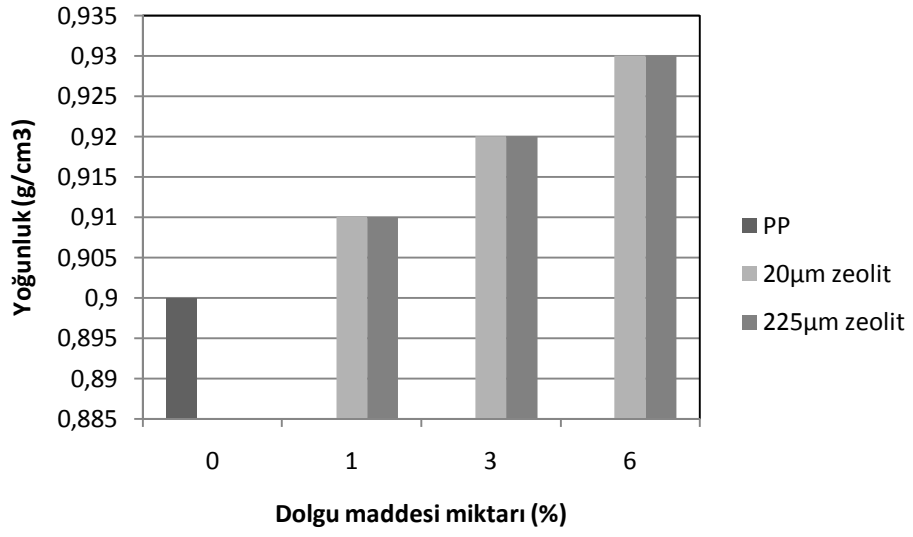
Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de ise, yüzeyi amino ve epoksi silanla modifiye edilmiş zeolit taneciklerinin PP içerisine eklendiğinde yoğunlukta meydana gelen değişimler gösterilmiştir. Hem yüzeyi modifiye edilmiş hem de modifiye edilmemiş zeolit taneciklerinin PP içerisine katıldığında, yoğunlukta meydana gelen artışın aynı olduğu gözlenmiştir. Silan bağlayıcı ajan kullanılmasının, yoğunluk değişimlerine etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.



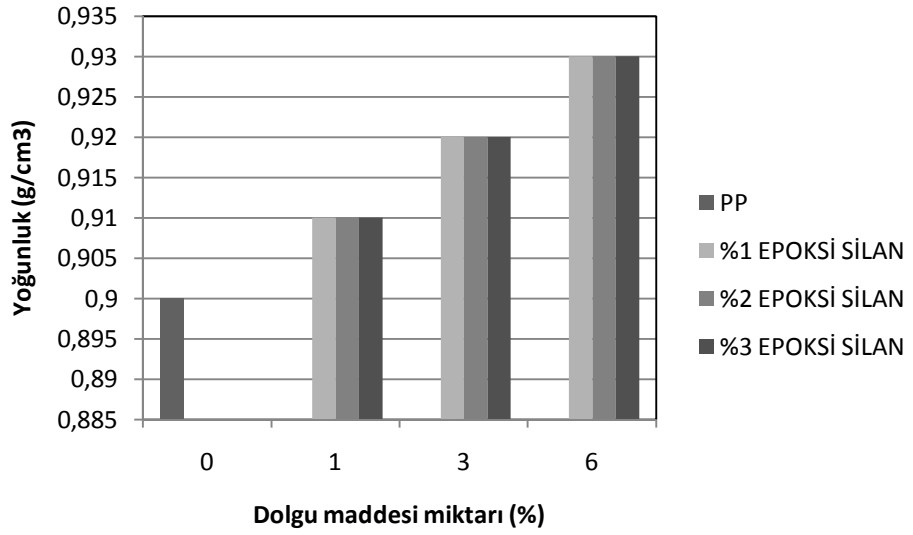
Şekil 4.7: Dolgu maddesi içeren karışımların yoğunluk değişimleri



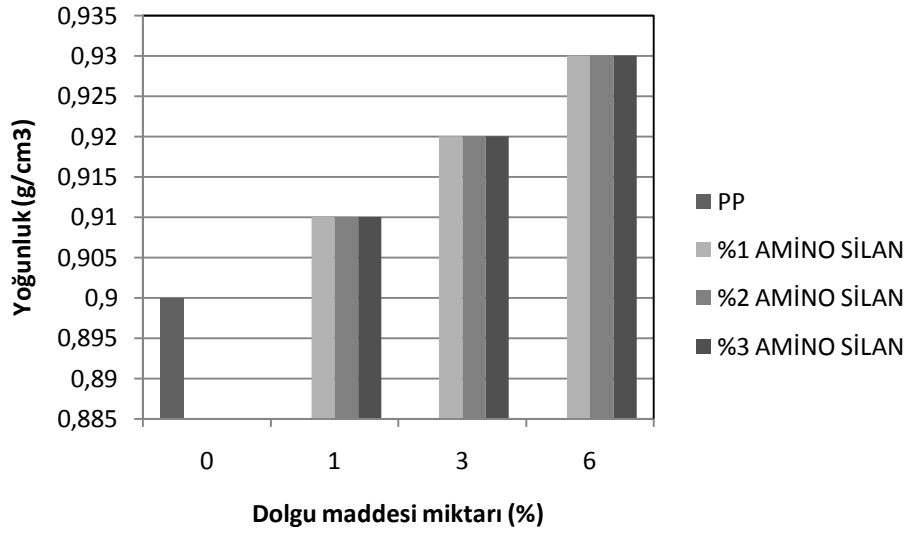
Şekil 4.8: İki dolgu maddesi içeren karışımların yoğunluk değişimleri



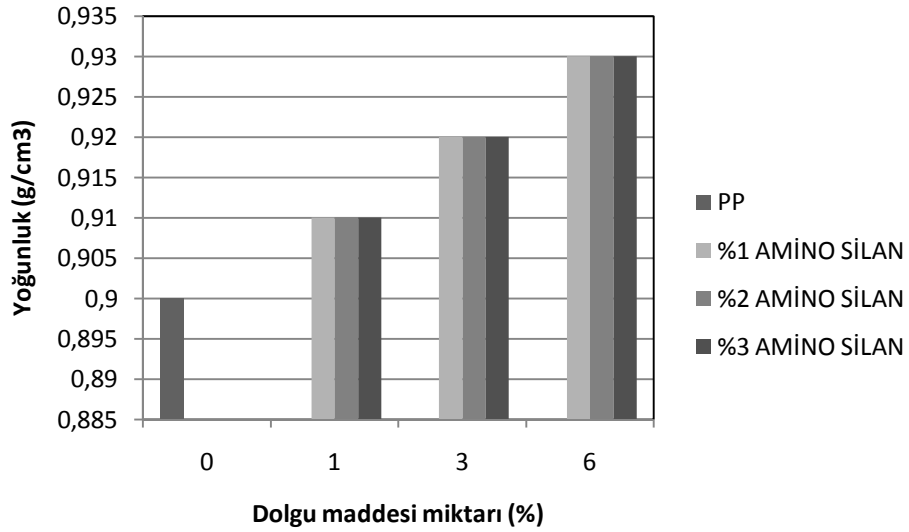
Şekil 4.9: Zeolit içeren karışımların yoğunluk değişimleri



Şekil 4.10: Yüzeyi epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların yoğunluk değişimleri



Şekil 4.11: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların yoğunluk değişimleri



Şekil 4.12: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 20 µm zeolit içeren karışımların yoğunluk değişimleri

4.1.4. Eriyik akış indisi (M.F.I.) testi

Polipropilen ve dolgu maddeleri ile hazırlanan karışımların eriyik akış indisi testleri bölüm 3.5.4’de anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiş ve elde edilen M.F.I. test sonuçları Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Bu test sonuçları kullanılarak da dolgu maddelerinin polipropilen içerisinde değişen oranlarına karşı MF.I. grafikleri Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de gösterilmiştir.

Mineral dolguların bulunması durumunda akış özellikleri tanecikler arasındaki ve polimer eriyiği ile tanecikler arasındaki etkileşimden etkilenir. Polipropilen içerisinde dolgu oranı azaldıkça, polimer eriyiği ile taneciklerin pürüzlü yüzeyi arasındaki etkileşim, akış yeteneğinin azalmasında ve viskozitenin artmasında önemli bir rol oynamaktadır [16,25]. Daha önce yapılan bir çalışmada, bu ifade kısmen kabul edilmekle birlikte, bu durumun cam küre ve kalsiyum karbonatta ters sonuçlar verdiği ifade edilmektedir. Bu durum ise, bu iki dolgu maddesinin parçacık büyüklüğünün fazla olmasına ve bağlayıcı ajan içermemelerine bağlanmıştır [43].

Şekil 4.13’de PP içerisine talk, kaolin, kalsit ve barit katıldığında ve Şekil 4.14’de ise PP içerisine zeolit katıldığında elde edilen kompozitlerin eriyik akış indisi değişimleri gösterilmiştir. Hazırlanan tüm karışımlarda ki eriyik akış indisi sonuçlarının, polipropilenin saf halinin eriyik akış indisi değerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Fakat, Şekil 4.13’de görüldüğü gibi talk ve kalsit ve Şekil 4.15’de görüldüğü gibi zeolit içeren karışımlarda, dolgu içeriğinin artmasıyla akış yeteneğinin azaldığı ve viskozitenin arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum ise, bu üç katkı maddesinin kaolin ve barite nazaran, ekstrüder ile karışım hazırlanırken ekstrüderin vidalarının dönmesini zorlaştırması ile açıklanabilir. Hatta zeolitin PP içerisine katılırken, ekstrüderin vidalarının dönmesini iyice zorlaştırdığının anlaşılması sonucunda, polimerin işlenebilirliğini kolaylaştırmak için polipropilen içerisindeki zeolitin maksimum miktarı diğer katkı maddelerinden farklı olarak %6 olarak alınmıştır.

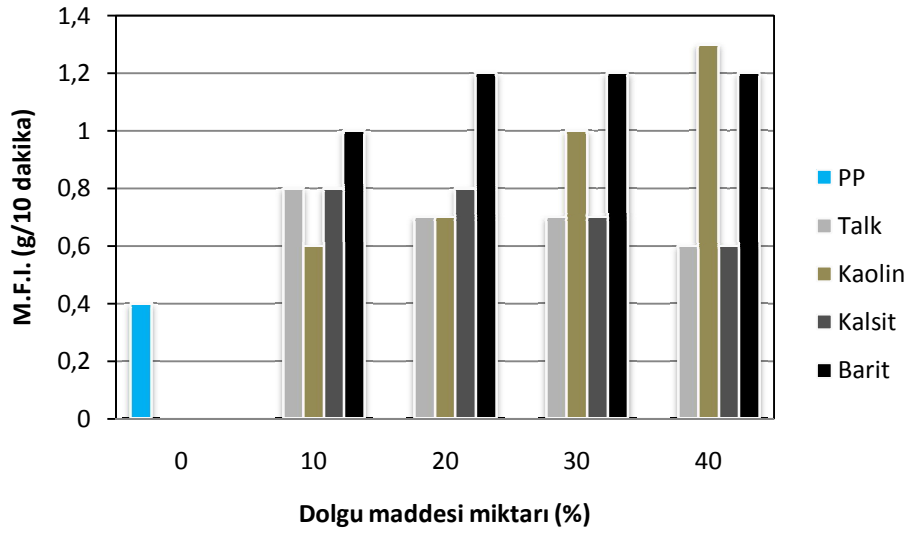
Kaolin ve baritin artan miktarlarda polipropilen içerisinde kullanılmasının ise diğer üç katkı maddesinden farklı olarak akış yeteneğini artırdığı ve buna bağlı olarak da viskoziteyi azalttığı gözlenmiştir. Polipropilen içerisinde dolgu oranı arttıkça taneciklerin birbiri üzerinden kayması viskozitenin azalmasında önemli bir etken olmuştur [16].

Ayrıca, deneylerde kullanılan baritin düzgün küresel şekilde olması ve kaolinin ise ince tabakalı yapıda olmasının da akış özelliklerini iyileştirdiği düşünülmektedir.

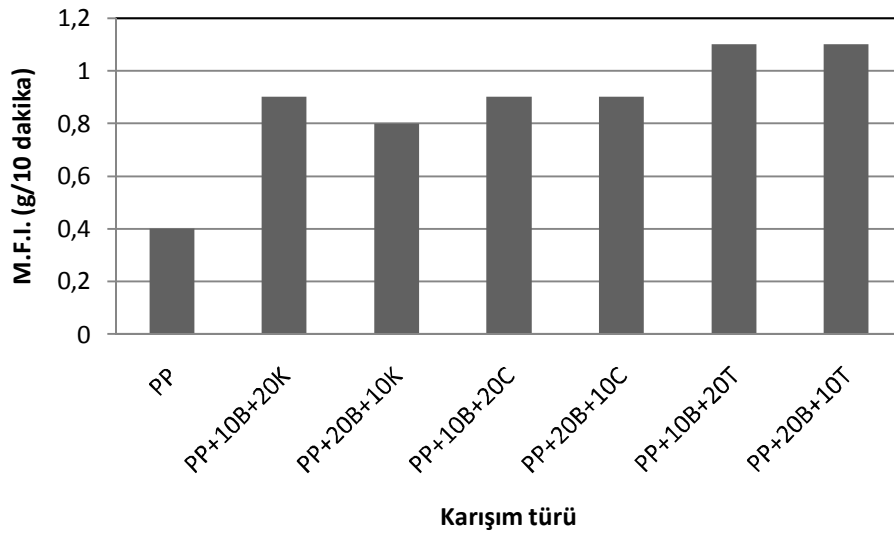
Şekil 4.14’de, barit ve ikinci bir dolgu maddesinin aynı anda PP içerisine katıldığında eriyik akış indisinde meydana gelen değişimler gösterilmiştir. İki dolgu maddesinin polipropilen içerisinde birlikte kullanılmasıyla da, polipropilenin saf haline göre akış özelliklerinin arttığı gözlenmiştir. İkili karışımların tümünde de baritin olması, kalsitin ve talkın tek başlarına kullanıldıklarında diğer dolgu maddelerine göre daha kötü olan akış özelliklerini biraz iyileştirmiştir.

Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de ise, yüzeyi amino ve epoksi silanla modifiye edilmiş zeolit taneciklerinin PP içerisine eklendiğinde eriyik akış indisinde meydana gelen değişimler gösterilmiştir. 225 µm ortalama tanecik boyutlu zeolitin epoksi silanla yüzey modifikasyonu sonucu, hazırlanan kompozitlerin eriyik akış indisi sonuçları, PP’nin saf haline göre yüksek olmasına rağmen, modifiye edilmemiş örneklere göre daha düşük değerler sergilediği tespit edilmiştir. 225 µm ortalama tanecik boyutlu zeolitin amino silanla yüzey modifikasyonu sonucunda ise, hazırlanan kompozitlerin eriyik akış indisi sonuçları, PP’nin saf haline göre yüksek olmasına rağmen, modifiye edilmemiş örneklerle kıyaslandığında aynı değerler sergilediği gözlemlenmiştir. Epoksi silanla modifiye edilen örneklerin, amino silanla modifiye edilenlere göre akış yeteneğini azalttığı tespit edilmiştir. 20 µm ortalama tanecik boyutlu zeolitin amino silanla yüzey modifikasyonu sonucunda da, modifiye edilmemiş örneklerle aynı eriyik akış indisi değerleri sergilediği bulunmuştur.

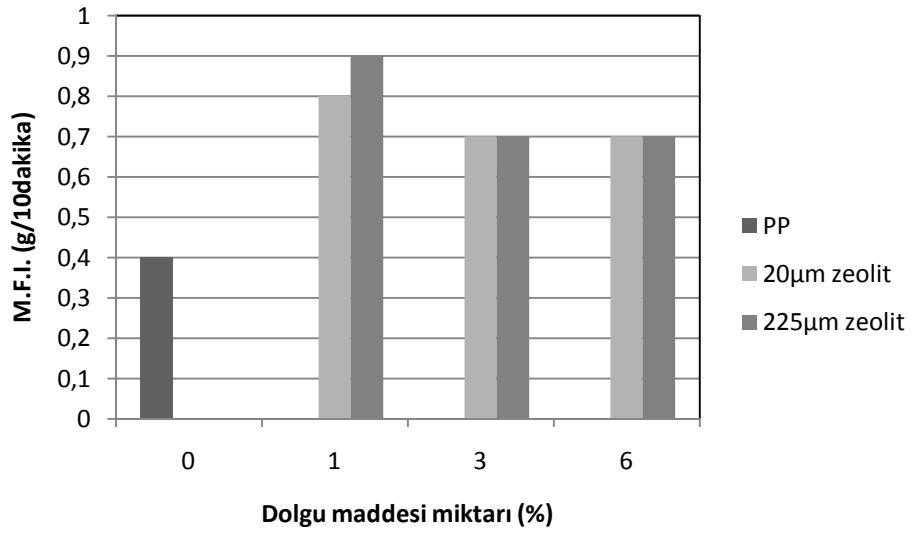
Tüm dolgu maddelerinin akış özellikleri kıyaslandığında en yüksek eriyik akış indisi sonuçların baritte, daha sonra ise kaolinde elde edildiği görülmektedir.



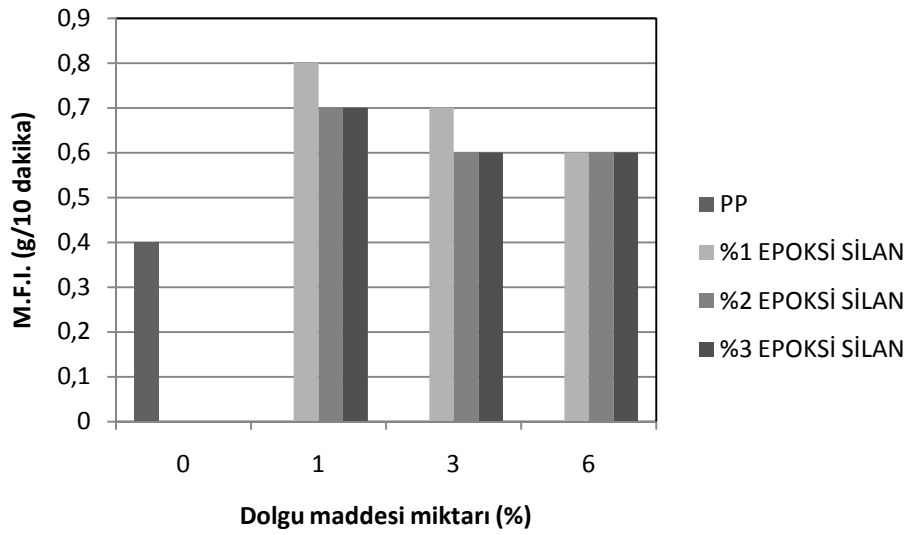
Şekil 4.13: Dolgu maddesi içeren karışımların M.F.I. değişimleri



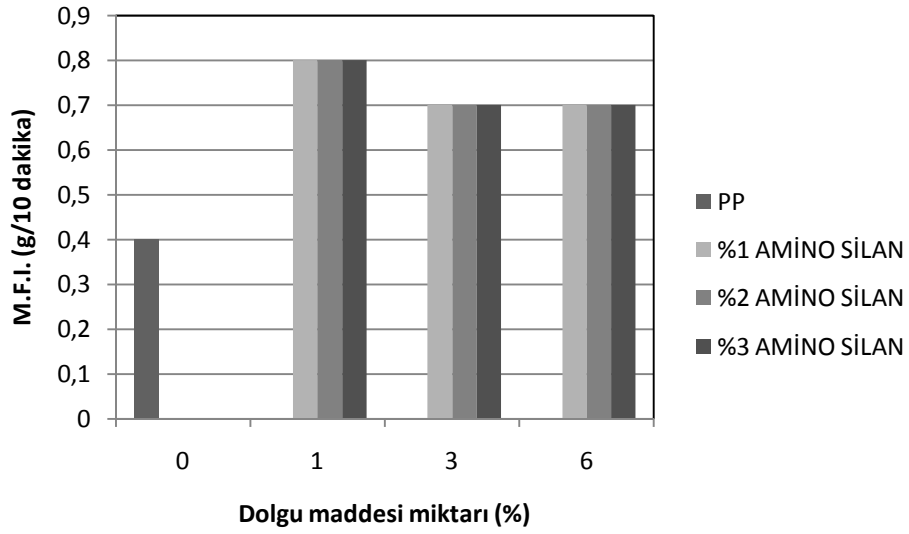
Şekil 4.14: İki dolgu maddesi içeren karışımların M.F.I. değişimleri



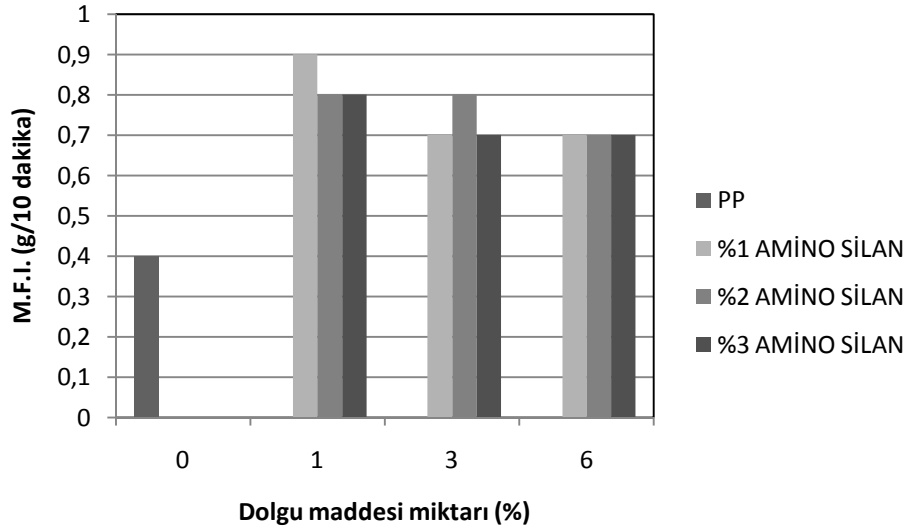
Şekil 4.15: Zeolit içeren karışımların M.F.I. değişimleri



Şekil 4.16: Yüzeyi epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların M.F.I. değişimleri



Şekil 4.17: Yüzevi amino silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların M.F.I. değişimleri



Şekil 4.18: Yüzevi amino silanla modifiye edilmiş 20 µm zeolit içeren karışımların M.F.I. değişimleri

4.2. Mekanik Test Sonuçları ve Tartışma

Enjeksiyon kalıplama yöntemiyle elde edilen örneklerden darbe testleri ve enjeksiyon kalıplama yöntemi ile hazırlanan plakaların kesilmesi ile elde edilen papyon örneklerle de çekme ve ısıl yaşlandırma testleri gerçekleştirilmiştir. Darbe testi sonuçları ve çekme testi sonucu elde edilen % uzama ve akma dayanımı değerleri Tablo 4.2 de gösterilmektedir.

Tablo 4.2: Mekanik test sonuçları

Karışımlar	% Uzama	Akma Dayanımı (N/mm ²)	Darbe Dayanımı (kJ/m ²)
Saf PP	676,66	35,00	7,16
PP + 10T	572,50	27,75	5,66
PP + 20T	565,00	27,66	4,46
PP + 30T	383,00	25,25	4,25
PP + 40T	47,00	24,75	4,10
PP + 10K	577,50	29,00	5,50
PP + 20K	570,00	28,00	5,15
PP + 30K	17,00	25,25	4,05
PP + 40K	8,75	25,00	3,00
PP + 10C	651,50	33,00	7,025
PP + 20C	582,50	32,00	6,05
PP + 30C	577,50	29,25	5,40
PP + 40C	468,75	26,50	5,13
PP + 10B	627,50	31,66	5,80
PP + 20B	626,25	30,66	5,43
PP + 30B	563,75	30,00	5,30
PP + 40B	530,00	25,00	5,20
PP + 10B + 20K	560,50	26,00	5,06
PP + 20B + 10K	547,50	24,75	5,00
PP + 10B + 20C	618,33	28,33	5,50
PP + 20B + 10C	571,25	24,75	4,86
PP + 10B + 20T	548,33	25,25	4,35
PP + 20B + 10T	548,50	24,00	4,50
PP + %1Z ₁	620,00	32,45	5,68
PP + %3Z ₁	327,00	31,65	5,22
PP + %6Z ₁	237,50	31,50	5,10
PP + %1Z ₂	605,00	30,75	4,80
PP + %3Z ₂	261,00	30,60	4,30
PP + %6Z ₂	86,00	30,00	4,20
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁	630,00	25,30	4,70
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁	280,20	20,00	4,66
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁	88,50	17,00	4,13
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₁	633,00	30,10	4,75
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₁	284,20	28,50	4,60
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₁	90,00	17,00	4,25
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₁	660,00	32,40	5,30
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₁	365,00	30,50	4,33
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₁	103,00	28,80	4,23
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₂	607,00	32,10	5,00
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₂	326,00	31,80	4,80
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₂	271,50	31,40	4,50
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₂	610,00	32,30	5,45
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₂	395,00	31,85	5,15
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₂	319,00	31,75	4,80
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂	613,00	32,50	5,80
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂	398,50	31,95	5,40
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂	350,00	31,85	5,00
PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂	632,00	32,50	4,85
PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂	445,00	32,20	4,70
PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂	258,00	32,00	4,43
PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂	635,00	32,70	5,30
PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂	497,00	32,30	5,10
PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂	322,00	32,10	5,00
PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂	650,00	32,80	6,10
PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂	526,00	32,65	5,60
PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂	424,00	32,50	5,20

4.2.1. Uzama yüzdesi

Polipropilen ve dolgu maddeleri ile hazırlanan karışımların % uzama testleri bölüm 3.6.1’de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiş ve elde edilen test sonuçları Tablo 4.2’de gösterilmiştir. Bu test sonuçları kullanılarak da dolgu maddelerinin polipropilen içerisinde değişen oranlarına karşı % uzama grafikleri Şekil 4.19, Şekil 4.20, Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24’de gösterilmiştir.

Güçlendirici dolguların dezavantajlarından biri onların anizotropik (dolgu maddesinin farklı yönlenmesi) olan etkisiyle açıklanabilir. Güçlendirilmiş plastiklerde iki ayrık faz daima mevcuttur. Sürekli olmayan dolgu fazı, polimer matrisine nazaran daha yüksek bir gerilme direnci ve daha yüksek bir elastisite modülü sergileyebilir. Halbuki sürekli olan polimer fazı, dolgu maddelerine nazaran daha yüksek kopma noktasında uzama değerlerine sahiptirler [19].

Şekil 4.19 ve Şekil 4.21’den de anlaşılacağı üzere polipropilenin saf halinin % uzaması, dolgu içeren karışımların % uzama değerlerine göre daha yüksektir. Dolgu içeren karışımlarda, dolgu içeriğinin artmasıyla birlikte sürekli olan polimer fazı azalmıştır. Daha yüksek uzama yüzdesi değerlerine sahip olan polimer fazına, dolgu maddelerinin eklenmesi polimer fazının uzama yüzdesi değerlerinde azalmalara neden olmuştur.

Spesifik yüzey alanı dolgu maddelerinin en önemli karakteristik özelliklerinden birisidir. Polimer matrisi ve dolgu arasındaki yüzey, etkileşimin derecesini belirler. Bu durum da kompozitin mekanik özelliklerini artırır. Küçük tanecik boyutlu dolgu maddeleri yüksek yüzey alanına sahiptirler. Fakat, tanecik boyutu ne kadar küçük olursa dolgu maddelerinin aglomere olma eğilimleri o kadar artar. Bu da mekanik özellikleri olumsuz etkiler [25]. Şekil 4.19 ve Şekil 4.21 incelediğinde; özellikle talk, kaolin ve zeolitin yüksek oranlarda kullanıldığında, aglomere oldukları düşünülmektedir.

Talk, kaolin ve zeolitin düşük dolgu oranlarında yüksek olan % uzama değerlerinin, artan dolgu maddesi ile birlikte şiddetli bir şekilde azaldığını görmekteyiz. Artan dolgu ilavesi ile birlikte bu üç dolgu maddesinin şiddetli bir şekilde topaklanma eğiliminde oldukları ve polipropilen matrisi içerisinde iyi dağılım göstermedikleri düşünülmektedir.

Dolgu-matris etkileşiminin iyi olması, dış bir kuvvet uygulandığında; matristen dolguya doğru olan gerilimin transfer olmasını mümkün kılar. Topaklanmalar, materyal içinde zayıf noktalardır ve gerilim uygulanınca kolayca koparlar. % uzama değerlerinin azalması, polimerin sünek durumdan kırılğan duruma geçtiğini göstermektedir. Bu durum, polipropilen içerisinde dolgu maddelerinin yüksek oranlarda kullanıldığında, aşırı aglomere olmasından kaynaklanır ve bu durum homojeniteyi azaltır [16,25]. Kaolinin topaklanması tanecik boyutunun küçük olmasından, yüksek yüzey enerjisinden kaynaklanır [25]. Yapılan bir araştırmada, kaolin taneciklerinin aglomerasyon yeteneklerinin çok fazla olduğunun anlaşılması üzerine ve kaolinin aglomerasyonunu önlemek için kuaterner amonyum bileşikleri (QAC), sodyum heksametafosfat (SHMP), sodyum hidroksit (NaOH) ve maleik anhidrit aşılansız PP (PP-g-MAH) kullanılmıştır. Bu şekilde kaolinin aglomerasyonu azaltılmış ve kaolin taneciklerinin matris içinde daha iyi dağılması sağlanmıştır [32]. Kaolinin aglomerasyonunu önlemek için stearik asit de kullanılabilir [26]. Yaptığımız çalışmada bu tür bir yüzey modifikasyonu kaolin için kullanılmamıştır. Bu tür bir yüzey modifikasyonu kaolin için yapıldığında daha iyi mekanik özellikler sergileyeceği düşünülmektedir.

Talk ve kaolin dolgulu polipropilende, elde edilen karışım boyunca anizotropik partikül orientasyonunun lokal plastik deformasyonu artırdığı ve böylece elde edilen karışımların esnekliğinin azaldığı söylenebilir. Plakamsı dolgu maddeleri yüksek en/boy oranlarına sahiptirler. Bu durum, plakamsı dolgu maddelerinin polimer matrisini ıslatabilirliğini artırır. Böylece daha küçük mikro boşluklar oluşur ve dolgu ile matris arasındaki etkileşim de artmış olur. Dolgu ile matris arasındaki etkileşimin artması ise, dış bir kuvvet uygulandığında, matristen dolgu maddesine doğru daha fazla gerilimi mümkün kılar. Mikro boşlukların az olması durumunda ise gerilim transfer edilememekte ve kopmalar olmaktadır [43,46].

Deneyleerde kullanılan talk ve kaolinin tabakalı yapıda olmasının küçük mikro boşlukların oluşmasına neden olduğu ve artan miktarda talk ve kaolinin kullanılmasının bu mikro boşlukların oluşumunu daha da azalttığı, bu nedenle uygulanan stress transferini de iyi yayamadıkları içinde erken kopmaların oluştuğu düşünülmektedir. Halbuki deneyleerde kullanılan kalsiyum karbonat ve baritin iyi yapışma özelliklerine sahip olmadıkları için, talk ve kaoline göre çok daha fazla mikro boşluklar içerdikleri düşünülmektedir. Mikro boşlukların fazlalığı ise uygulanan gerilimin transfer olmasını mümkün kılmakta ve barit ve kalsit içeren karışımların uzama değerlerini daha yüksek yapmaktadır. Ayrıca barit ve kalsitin topaklanma eğilimlerinin talk ve kaolin kadar olmadığı için yüksek miktarlarda kullanıldıklarında daha yüksek uzama değerleri verdikleri tahmin edilmektedir.

Bununla birlikte deneyleerde kullanılan barit ve kalsit küresel yapıda oldukları için, gerilim hangi yönden uygulanırsa uygulansın aynı şekilde cevap verebildikleri halde, kaolin ve talkın tabakalı yapıda olması bunu mümkün kılmamaktadır.

Şekil 4.20’de iki dolgu maddesi içeren kompozitlerin uzama yüzdesindeki değişimler gösterilmiştir. İki dolgu maddesi içeren kompozitlerin % uzama değerleri, tek dolgu maddesi içeren karışımların % uzama değerlerinden kısmen de olsa daha düşüktür. Bu olay; barit/kalsit, barit/kaolin ve barit/talk taneciklerinin topaklanma eğiliminden kaynaklanabilir. Barit ve kalsitin yüzey yapışma özelliğinin iyi olmadığı düşünülmektedir. Bu durum, barit ve kalsit içeren kompozitlerin % uzama değerlerinin diğer iki katkı maddesi içeren kompozitlerden daha yüksek olmasını sağlamış olabilir.

Şekil 4.21’de iki farklı tanecik boyutuna sahip zeolitin, PP içerisine katıldığında, % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler gösterilmiştir. Zeolit içeren karışımlarda ise, zeolitin ekstrüderin vidalarının dönmesine yavaşlatıcı etkisinin çok fazla olmasından dolayı, polipropilen içerisinde katkı maddesi olarak minimum %1, maksimum %6 oranında kullanılmıştır. Deneyleerde iki farklı tanecik boyutunda (20µm ve 225µm) zeolit kullanılmıştır. %1 oranında 20µm ortalama tanecik boyutlu zeolit kullanıldığında, saf PP’ye göre karışımın % uzama değerinin yaklaşık %9 azaldığını, oran %3’e çıkarıldığında azalmanın %52, oran %6 olduğunda ise

azalmanın daha da artarak %65 olduğu tespit edilmiştir. Benzer bir durum 225µm ortalama tanecik boyutlu zeolit için de geçerlidir. Hatta, %1 oranında katıldığında azalmanın %11, oran %3'e çıkarıldığında azalmanın %61 ve %6 oranında katıldığında ise azalmanın %87 olduğu görülmektedir. Görüldüğü gibi 225µm ortalama tanecik boyutlu zeolitte % uzama değerlerinde ki azalma çok daha şiddetli olmaktadır. Bu durum matris içerisinde zeolit miktarı arttığında, zeolitin iyi dağılmadığını göstermektedir. D. Metin ve arkadaşları zeolit ve polipropilen matrisin yüzeyler arası yapışmasının iyi olmadığını belirtmişlerdir [35]. Yaptığımız çalışmada, Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de görüldüğü gibi, zeolitin yüzeyler arası etkileşimini artırmak amacıyla, γ Aminopropiltrioksolan (GAPTES) ve γ Glisidoksipropiltrimetoksolan (GGPTMS) olmak üzere iki farklı silan, üç farklı hacimsel oranda (%1, %2, %3) kullanılarak zeolit yüzey modifikasyonuna tabi tutulmuştur. Aynı zamanda silan kullanılan karışımlarda %2,5 sabit oranında olmak üzere maleik anhidrit aşılansız polipropilen (PP-g-MAH) kullanılmıştır. Maleik anhidrit aşılansız polipropilen polariteyi artırmak için polipropilene katılmıştır. Polaritenin artması, polar katkı maddeleri ile daha iyi bir yapışma sağlar. PP-g-MAH iki mekanizma ile gösterilir. Birincisi, dolgu maddesinin hidroksil grupları ve PP-g MAH arasında ester bağları oluşmasıdır. İkincisi, yüzeyi modifiye edilmiş katkı maddeleri ve polipropilen matrisi arasında bir yapışma köprüsünün oluşmasıdır. Böylece, katkı maddeleri ve PP matrisi arasındaki yüzeyler arası yapışma artar [59].

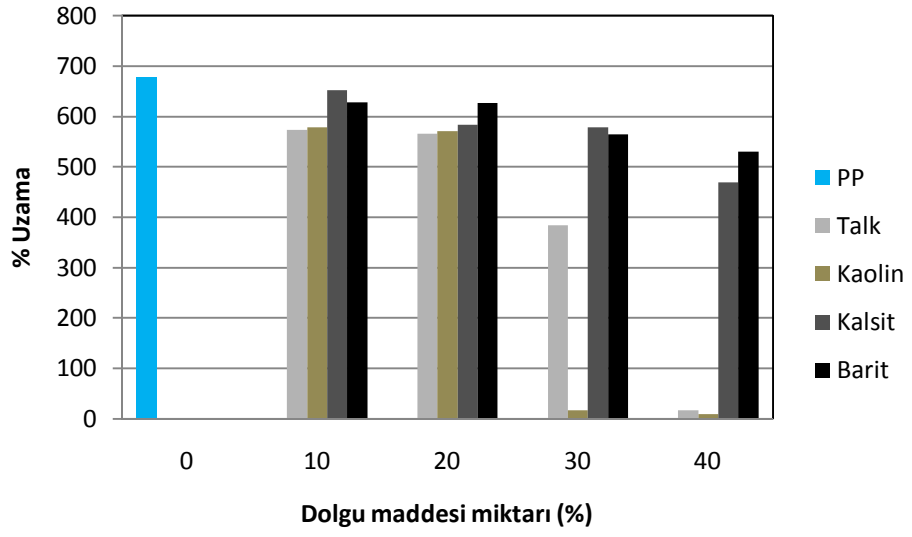
Deneyleerde, 225µm ortalama tanecik boyutlu zeolit için yüzey modifikasyonu iki silanla da başarılı bir şekilde yerine getirilirken, 20µm ortalama tanecik boyutlu zeolit için, GAPTES ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilirken GGPTMS ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilememiştir. 20µm ortalama tanecik boyutlu zeolit GGPTMS ile muamele ettirildiğinde elde edilen karışımda jelleşme olduğundan kurutulamamıştır. Zeolitte tanecik boyutunun küçülmesinin jelleşmeyi tetiklediği ve katalizlenme etkisi oluşturduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de, zeolitin iki farklı silanla yüzey modifikasyonuna tabi tutularak elde edilen karışımları incelediğimizde tüm karışımlarda, sabit zeolit miktarlarında silan bağlayıcı ajanların kullanılmasının artmasıyla yüzde uzama değerlerinin, yüzey modifikasyonuna uğramamış zeolit

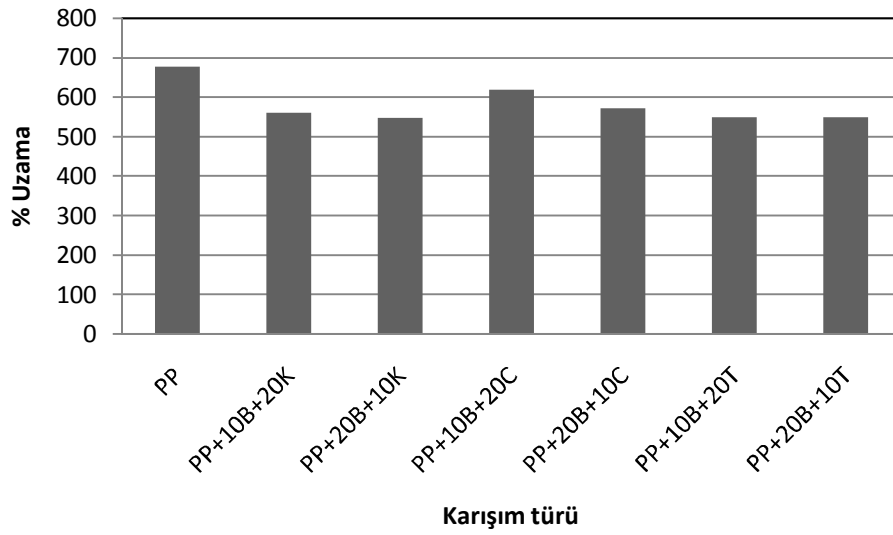
içeren karışımların yüzde uzama değerlerinden daha yüksek değerlere ulaştığını görmekteyiz. En iyi sonuçların ise 20µm ortalama tanecik boyutlu zeolitin GAPTES ile yüzey modifikasyonuna tabi tutulması sonucu hazırlanan karışımlarda elde edildiği tespit edilmiştir.

20µm ortalama tanecik boyutlu zeolitin GAPTES ile yüzey modifikasyonu sonucu yüzde uzama değerleri, yüzeyi modifiye edilmemiş 20µm zeolitin ki ile kıyaslandığında, %1'lik kullanımda % uzama değerlerinde ortalama %3, %3 oranında kullanıldığında % uzama değerlerinde ortalama %49, %6 oranında kullanıldığında ise % uzama değerlerinde ortalama %40'lık bir artış olduğu gözlemlenmiştir.

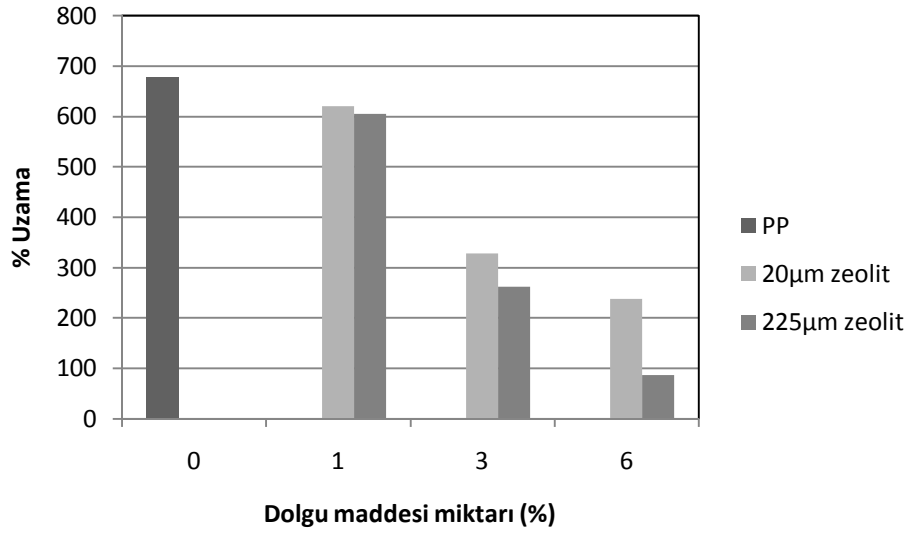
Silan bağlayıcı ajanlarının kullanılması sonucunda 20 µm ve 225 µm ortalama tanecik boyutlu zeolit içeren kompozitlerin uzama yüzdesindeki değişimlerin, modifiye edilmemiş örneklere göre daha yüksek uzama yüzdesi değerleri sergilemesi, ara yüzey sağlamlığının arttığını göstermektedir. Ara yüzey sağlamlığı arttığında, çekme anında kırılma polimer fazında gerçekleştiği için polimer fazın daha fazla uzamasına neden olmuştur. Silan bağlayıcı ajan kullanıldığında, modifiye edilmemiş örneklere göre uzama yüzdesindeki değişimler daha düşük değerler sergileseydi, ara yüzey sağlamlığının zayıf olduğunu, parçacığın etrafında mikro çatlakların oluştuğunu ve mikro çatlakların birleşerek makro çatlakları meydana getireceği ifade edilebilirdi.



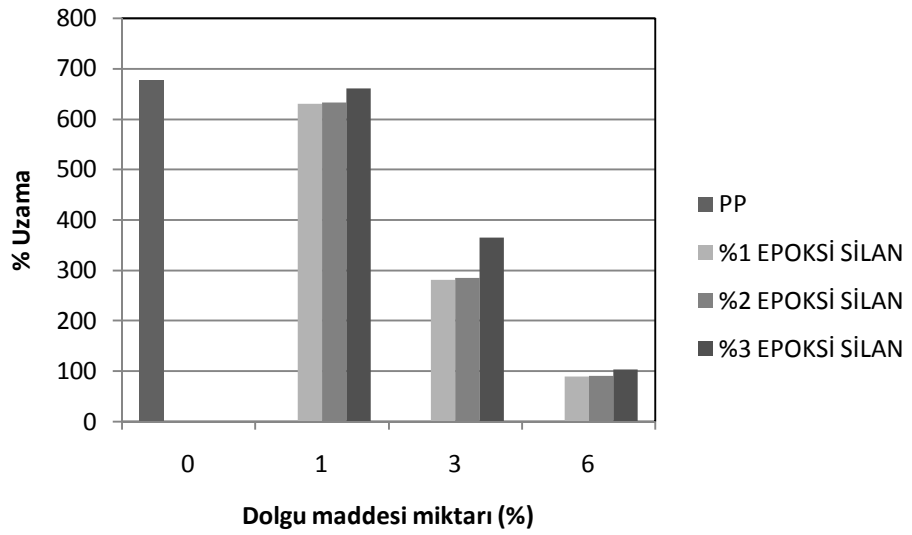
Şekil 4.19: Dolgu maddesi içeren karışımların % uzama değerleri



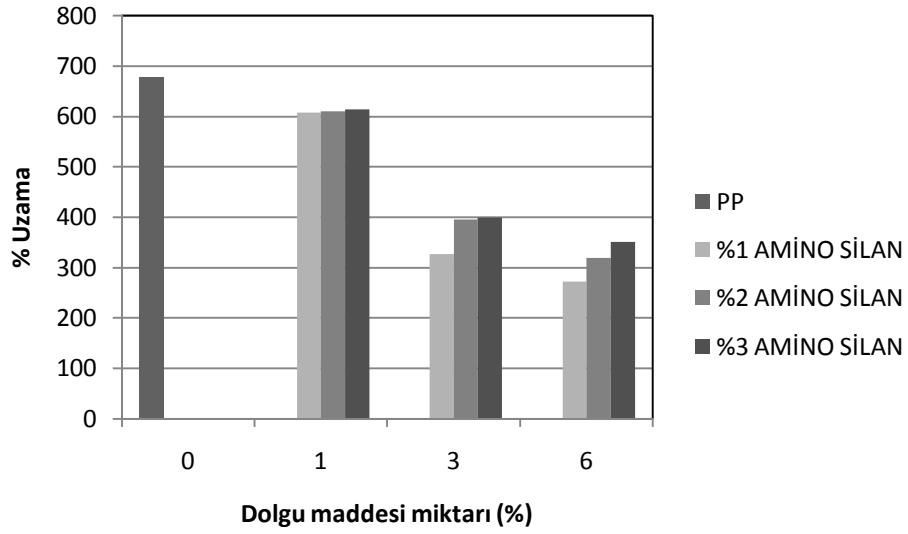
Şekil 4.20: İki dolgu maddesi içeren karışımların % uzama değerleri



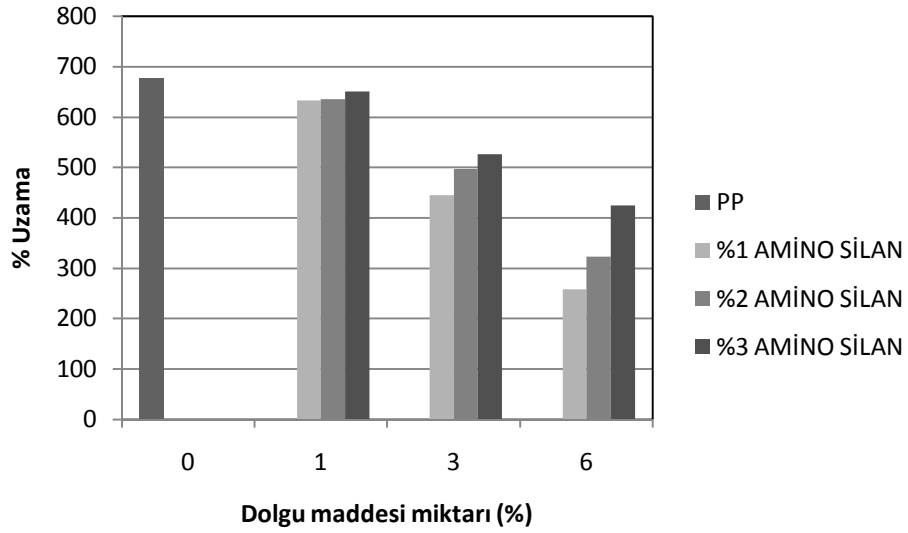
Şekil 4.21: Zeolit içeren karışımların % uzama değerleri



Şekil 4.22: Yüzeyi epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların % uzama değerleri



Şekil 4.23: Yüzevi amino silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların % uzama değerleri



Şekil 4.24: Yüzevi amino silanla modifiye edilmiş 20 µm zeolit içeren karışımların % uzama değerleri

4.2.2. Akma dayanımı

Polipropilen ve dolgu maddeleri ile hazırlanan karışımların akma dayanımı testleri bölüm 3.6.1’de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiş ve elde edilen test sonuçları Tablo 4.2’de gösterilmiştir. Bu test sonuçları kullanılarak da dolgu maddelerinin polipropilen içerisinde değişen oranlarına karşı akma dayanımı Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil 4.27, Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30’da gösterilmiştir.

Bir kompozitin mukavemeti, dolgu tanecik boyutuna, tanecik/matris ara yüzeyi etkileşimine, dolgu maddesinin polimer içerisindeki miktarına bağlıdır. Mukavemet, kuvvetli bir şekilde matris ve tanecik arasındaki gerilimin transfer edilmesine bağlıdır. Matrise iyi tutunan tanecikler için, uygulanan kuvvet matristen taneciğe doğru kolayca transfer edilebilir. Bu durumda mukavemet artar. Fakat, matrise iyi tutunamayan mikro taneciklerde, tanecik miktarının artmasıyla mukavemette azalmalar meydana gelir [60-77].

Partikül/matris ara yüzeyi yapışması da, tanecikli kompozitlerin mekanik dayanımını önemli derecede etkileyen parametrelerden birisidir. Etkili gerilim transferi, iki fazlı kompozit materyallerinin mukavemetine katkıda bulunan en önemli faktördür. Matrisle iyi uyumluluk içerisinde olmayan taneciklerde, tanecik/polimer ara yüzeyindeki gerilim transferi yetersizdir. Böylece, tanecik herhangi bir yükü taşıyamaz ve kompozitin mukavemeti artan tanecik yüklemesiyle birlikte azalır. Fakat, matris ile iyi bir uyumluluk içinde olan tanecikler içeren kompozitlerde, polimer içerisine bu tür taneciklerin eklenmesi dayanımı artırıcı bir etki yaratır. Bu durum özellikle yüksek yüzey alanına sahip nano boyutlu taneciklerde görülmektedir [60,64].

Literatürde tanecik/polimer ara yüzey etkileşiminin, kompozitlerin mekanik dayanımına etkilerini gösteren çalışmalar bulunmaktadır. Örneğin, küçük miktarlardaki BaSO₄ taneciklerinin PP içerisine eklenmesinin elde edilen kompozitlerin akma dirençlerini çok fazla etkilemediği belirtilmiştir. Fakat, BaSO₄'ın yüksek miktarlarda (> %16) kullanıldığında akma direncini negatif yönde etkilediğini, BaSO₄'ın yüzey modifikasyonun ise bu negatif etkiyi azalttığı ifade edilmektedir [78]. Başka bir çalışmada, PP/silika nano kompozitlerin mukavemeti üzerine, ara yüzeydeki yapışmanın etkisini görmek için nano boyuttaki silika taneciklerini çeşitli monomerlerle (stiren, metil ve metakrilat) etkileştirmişlerdir [79,80]. Benzer bir çalışma da ise, PP/cam kompozitlerinin mekanik özellikleri üzerine ara yüzey yapışmasının etkileri incelenmiştir. Cam tanecikleri, hidrokarbon ve florokarbon olmak üzere iki farklı fonksiyonel grup içeren iki farklı silanla yüzey modifikasyonuna tabi tutulmuştur [81]. Yine, benzer bir çalışmada, naylon 6,6/kaolin kompozitleri amino silanla modifiye edilerek çekme dayanım sonuçları incelenmiştir

[82]. Bir başka araştırmada, zeolit farklı silanlarla modifiye edilerek PP içerisine katılmış ve elde edilen kompozitlerin mekanik özellikleri incelenmiştir [35]. Yukarıda bahsedilen çalışmaların tümünde de, ara yüzey etkileşiminin artmasıyla birlikte kompozitlerin akma dirençlerinin iyileştirildiği tespit edilmiştir. Görüldüğü gibi mikro ya da nano boyutta tanecik kullanılsa bile tanecik/polimer ara yüzey etkileşimi tanecik katkı polimerlerin mekanik dayanımını önemli derecede etkilemektedir.

Tüm bu faktörler göz önüne alınarak farklı katkı maddeleri kullanarak hazırlanan karışımların akma dayanımı değerlerini incelediğimizde, yüksek oranda dolgu maddesi kullanılmasının, hazırlanan kompozitlerin mekanik dayanımını olumsuz yönde etkilediği görülmektedir. Tüm kompozitlerin akma dayanımı değerlerinin, PP'nin saf halinin akma dayanımı değerine göre daha düşük olduğunu görmekteyiz. Bu durum deneylerde kullanılan katkı maddelerinin tanecik boyutlarının mikro boyutta kullanılmasından kaynaklanmış olabilir. Kullanılan katkı maddelerinin tanecik boyutlarının büyük olması yüzey alanlarını küçültmüş ve böylece polimer matrisine tutunmalarını zorlaştırmıştır. Bu durum ise deneylerde kullanılan katkı maddelerinin nano boyutlarda tanecik içermesi ile ve yüzey modifiye edicilerle kullanılması durumunda aşılabılır. Şekil 4.25'de talk, kaolin, kalsit ve barit içeren kompozitlerin akma dayanımı sonuçları gösterilmiştir. Deneylerde kullanılan talkın tabakalı yapıda olmasından dolayı diğer katkı maddelerine göre daha yüksek akma dayanımı değerleri vermesi beklenmiştir. Fakat, akma dayanımı sonuçlarını incelediğimizde, küresel yapıda olmalarına rağmen kalsit ve baritin talka göre özellikle düşük miktarlarda PP içinde kullanıldığında daha yüksek akma dayanımı değerleri verdiğini görmekteyiz. Bu durumun, barit ve kalsitin hem talka hem de kaoline göre, matris içinde daha iyi dağılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yine de talk içeren kompozitlerin, artan talk miktarı ile akma dayanımı değerleri %11 azalırken, bu durum kaolinde %14, kalsitte %20 ve baritte ise %21 olmuştur. Bu değerlerden, talkın ve kaolinin matris içinde iyi dağıtılamadığı, ancak polimere daha iyi tutundukları tahmin edilmektedir. Talk, kalsit, barit ve kaolinin bağlayıcı ajanlarla yüzey modifikasyonuna tabi tutulmamasının da, PP'nin saf haline göre daha düşük akma dayanımı değerleri verdiğini düşünülmektedir.

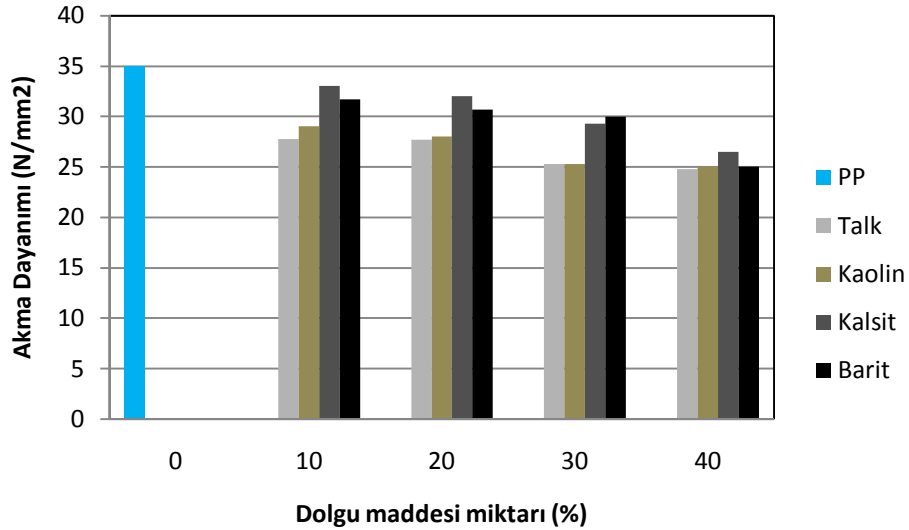
Şekil 4.26'da iki dolgu maddesinin aynı anda PP'ye eklendiğinde, elde edilen kompozitlerin akma dayanımlarındaki değişimler gösterilmiştir. İki dolgu maddesi içeren karışımları incelediğimizde de, tek dolgu maddesi içeren karışımlara benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Barit ve kalsit dolgu maddelerini birlikte içeren kompozit malzemelerin akma dayanımı değerlerinin diğer iki dolgu maddesi içeren kompozitlere göre nispeten daha yüksek değerler sergilediği gözlemlenmiştir. Bu değerlerden yine, kalsit ve baritin hem matris içinde iyi dağılmış olduğu, hem de ikisinin de küresel yapıda olmasından dolayı daha uyumlu bir ikili oluşturdukları düşünülmektedir.

Şekil 4.27'de ise zeolit içeren kompozit malzemelerin akma dayanımı değerleri gösterilmiştir. Zeolit içeren karışımları incelediğimizde ise yüzeyi modifiye edilmemiş 20 µm ortalama tanecik boyutlu zeolitin, yüzeyi modifiye edilmemiş 225 µm tanecik boyutlu zeolite oranla daha yüksek akma dayanımı değerlerine sahip olduğu görülmektedir. 20 µm tanecik boyutlu zeolitlerin daha yüksek yüzey alanına sahip olması bu durumu açıklamaktadır. Zeolitin artan miktarda PP içerisinde kullanılması akma dayanımı değerlerinde azalmaya neden olmuştur. Bu ise zeolit tanecikleri ve matris etkileşiminin iyi olmadığını göstermektedir. Bu nedenle amino ve epoksi olmak üzere iki farklı silanla ve bu silanların artan hacimsel oranlarda (%1-3) kullanılmasıyla, zeolitler yüzey modifikasyonuna tabi tutulmuştur. Şekil 4.28'de görüldüğü gibi epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm ortalama tanecik boyutlu zeolit karışımlarının akma dayanımı değerlerinin beklendiği gibi artmadığı hatta azaldığı gözlemlenmiştir. Sadece %3 epoksi silan ve %1 225 µm tanecik boyutlu zeolit kullanıldığında akma dayanımı değerinde nispi bir artış olmuştur. 20 µm tanecik boyutlu zeolitin ise jelleşme etkisi yarattığından epoksi silanla modifiye edilemediği bölüm 4.2.1'de belirtilmişti. Tüm bu sonuçlar dikkate alındığında epoksi silanın zeolit için iyi bir modifiye edici olmadığı söylenebilir.

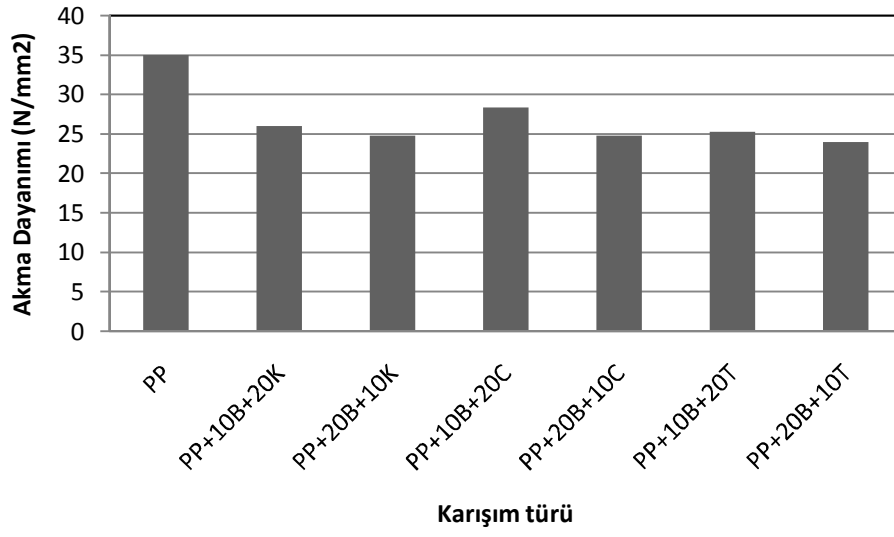
Şekil 4.29'da ise amino silanla modifiye edilmiş 225 µm ortalama tanecik boyutlu zeolitlerin akma dayanımı değerlerinin, modifiye edilmemiş olanlara kıyasla daha yüksek olduğunu görmekteyiz. Ayrıca, amino silan miktarının en yüksek olduğu (%3) karışımlarda akma dayanımı değerlerinin de, amino silanın artan miktarda kullanılmasıyla arttığı tespit edilmiştir. Amino silan kullanılmasıyla 225 µm'lik

zeolit içeren karışımların akma dayanımı değerlerinin en az %4 en fazla %6 artırıldığını görmekteyiz. Bu ise yukarıda ki çalışmalarda da görüldüğü üzere bağlayıcı ajanların kullanılmasının tanecik/polimer ara yüzey etkileşimini iyileştirildiğini göstermektedir.

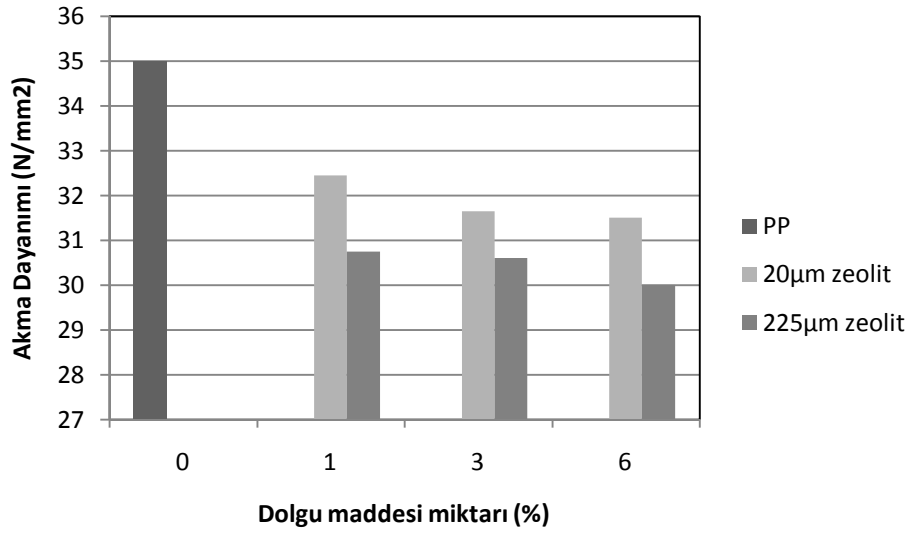
Şekil 4.30'da ise amino silanla modifiye edilmiş 20 µm ortalama tanecik boyutlu zeolitlerin akma dayanımı değerlerinin, modifiye edilmemiş olanlarla kıyasla aynı ya da çok az farklı olduğunu görmekteyiz. Yine de 225 µm'lik zeolitler de olduğu kadar olmasa da, 20 µm'lik zeolitlerde de artan amino silan miktarıyla birlikte akma dayanımı değerleri çok az da olsa artmıştır. Bu artış amino silan kullanılmasıyla maksimum %3 olmuştur. 20 µm ortalama tanecik boyutlu zeolitlerin amino silan kullanılması ile akma dayanımı değerlerinin istenilen düzeyde olmaması ise, amino silanın 225 µm'lik zeolite kıyasla 20 µm'lik zeolit ile PP ara yüzeyinde daha büyük bir tabaka oluşturduğu ve çekme testi esnasında kopmaların ara yüzeydeki bu büyük tabakalardan başladığı düşünülmektedir. Sonuç olarak, amino silan kullanılmasıyla 225 µm tanecik boyutlu zeolit taneciklerinin matris ile ara yüzey etkileşiminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği test sonuçlarından görülmektedir.



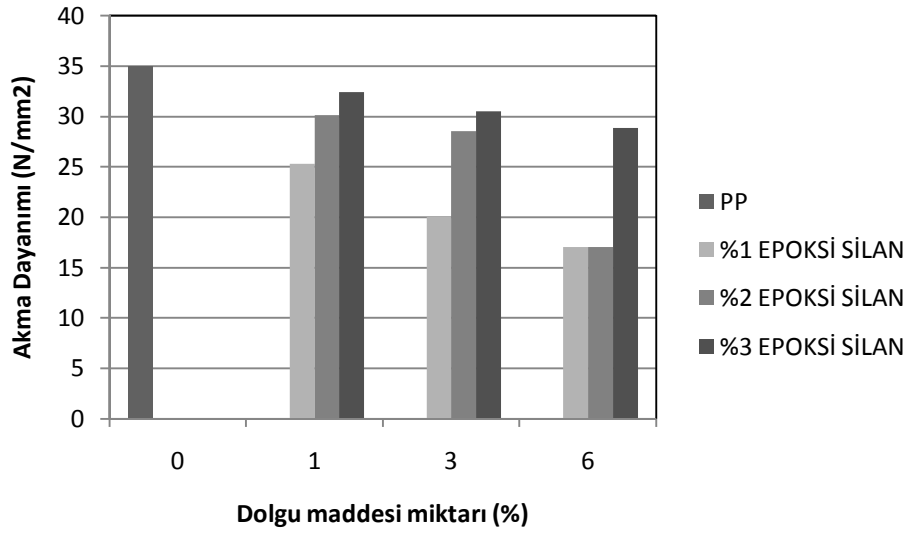
Şekil 4.25: Dolgu maddesi içeren karışımların akma dayanımı değerleri



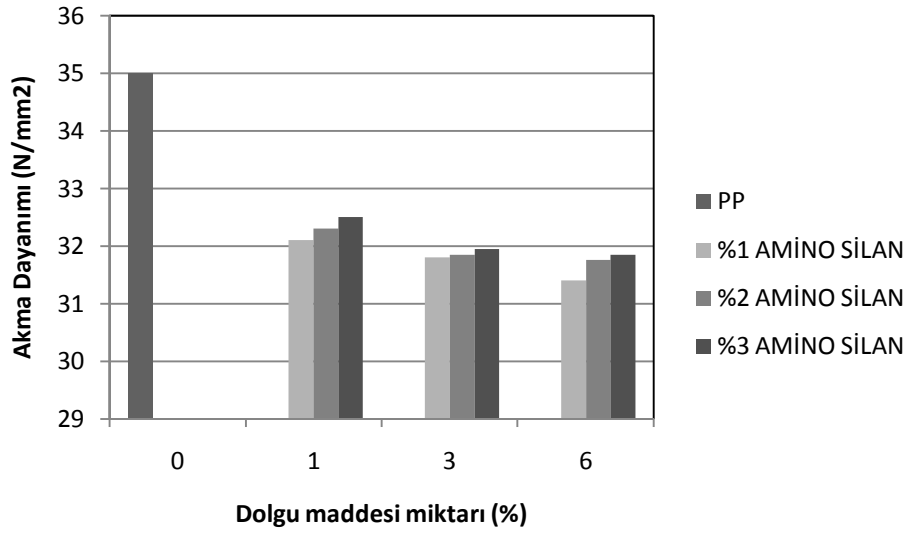
Şekil 4.26: İki dolgu maddesi içeren karışımların akma dayanımı değerleri



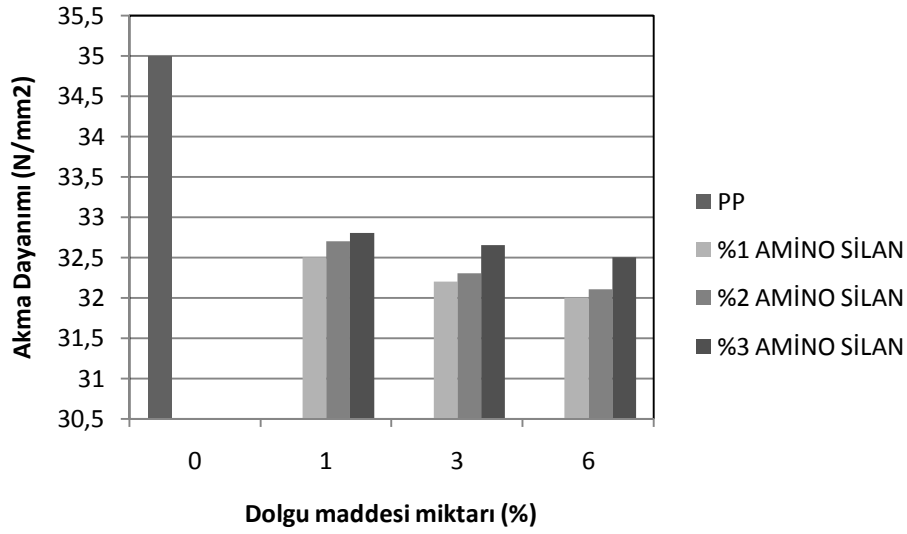
Şekil 4.27: Zeolit içeren karışımların akma dayanımı değerleri



Şekil 4.28: Yüzeyi epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların akma dayanımı değerleri



Şekil 4.29: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların akma dayanımı değerleri



Şekil 4.30: Yüzeysel amino silanla modifiye edilmiş 20 µm zeolit içeren karışımların akma dayanımı değerleri

4.2.3. Darbe dayanımı

Polipropilen ve dolgu maddeleri ile hazırlanan karışımların darbe dayanımı testleri bölüm 3.6.2’de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiş ve elde edilen test sonuçları Tablo 4.2’de gösterilmiştir. Bu test sonuçları kullanılarak da dolgu maddelerinin polipropilen içerisinde değişen oranlarına karşı darbe dayanımı Şekil 4.31, Şekil 4.32, Şekil 4.33, Şekil 4.34, Şekil 4.35 ve Şekil 4.36’da gösterilmiştir.

Polimer moleküllerine bir gerilim uygulandığında bu gerilimin dolgu yüzeyinden kayması aktif dolgu maddelerinin diğer bir işlevidir. Bundan dolayı, darbe enerjisi daha iyi dağıtılabılır ve darbe direnci artırılabilir. Bazı durumlarda mikro çatlakların oluşumu dolgu/polimer yüzeyi arasında darbe enerjisini olumsuz yönde etkiler [19]. Akma dayanımı gibi mekanik özelliklerde olduğu gibi darbe dayanımının da iyileştirilmesi, kullanılan dolgu maddesinin tanecik boyutuna, tanecik/matris ara yüzey etkileşimine ve dolgu maddesinin polimer içerisindeki miktarına bağlı olarak değişmektedir [60].

Bir araştırmada, PP/elastomer karışımları ve PP/CaCO₃ (1 µm ve 50 nm tanecik boyutlu farklı iki CaCO₃) kompozitlerinin izod darbe dayanımları analiz edilmiştir. PP/elastomer karışımlarının darbe dayanımlarında büyük bir artış, CaCO₃ katkılı

kompozitlerde ise tanecik boyutuna bağılı olarak bir artış tespit edilmiştir. Örneğin, hacimce %12 oranında 1 µm CaCO₃ eklendiğinde darbe dayanımı %60 artarken, aynı oranda 50 nm CaCO₃ eklendiğinde darbe dayanımı %350 artmıştır [83]. Başka bir araştırmada ise, sırasıyla 3,50, 0,70 ve 0,44 µm tanecik boyutlu CaCO₃, yüksek yoğunluklu polietilen içerisine katılmış ve tanecik boyutunun azalmasıyla darbe dayanımının arttığı tespit edilmiştir [84]. CaCO₃ kullanılarak yapılan bir başka çalışmada, CaCO₃ lantan ile yüzey modifikasyonuna tabi tutularak polipropilen içerisine katılmış ve lantan konsantrasyonunun artan miktarlarda kullanılmasıyla PP/CaCO₃ kompozitlerinin de darbe dayanımlarında belirgin bir artış gözlemlenmiştir [85]. Benzer bir araştırmada, 70 nm tanecik boyutlu CaCO₃ tanecikleri stearik asit ve titan silan bağlayıcı ajanı ile modifiye edildiğinde, modifiye edilmiş örneklerle darbe dayanımında %10'a varan bir artış tespit edilmiştir. Aksine modifiye edilmemiş örneklerde ise darbe dayanımı değerlerinde bir azalış gözlemlenmiştir [75]. Bu çalışmalardan da tanecik ve matris arasındaki ara yüzey yapışmasının darbe dayanımına ne kadar etki ettiğini görmekteyiz. Kuvvetli yapışma, termoplastiklerin darbe dayanımlarını iyileştirmektedir.

Yukarıda bahsedilen çalışmalardan da bariz bir şekilde anlaşıldığı üzere, nm boyutunda partikül ve bağlayıcı ajan kullanılması darbe direnci değerlerin de artışı mümkün kılmaktadır. Şekil 4.31'de talk, kaolin, kalsit ve barit içeren kompozitlerin darbe dayanım sonuçları gösterilmiştir. Yaptığımız çalışmada kullanılan dolgu maddelerinin tanecik boyutlarının büyük olması darbe dayanımı değerlerinde bir artmaya değil, aksine artan dolgu yüzdesi ile bir azalmaya neden olmuştur. Benzer şekilde, talk, kalsit, kaolin ve baritin yüzeylerinin modifiye edilmemesi de, bu dolguların artan miktarlarda kullanılması ile darbe dayanımlarında azalmalara neden olmaktadır. Şekil 4.33'de, yüzeyi modifiye edilmemiş zeolit içeren kompozit malzemelerin darbe dayanım sonuçları gösterilmiştir. Yüzeyi silan bağlayıcı ajanlarla modifiye edilmemiş örneklerde de, zeolitin PP ile ara yüzey etkileşiminin iyi olmaması sebebiyle darbe dayanımı değerlerinde azalmalar meydana gelmiştir. Darbe dayanımı değerlerinin dolgu yüklemesi ile azalmasının, artan dolgu yüzdesiyle dolgu taneciklerinin aglomere olma eğilimlerinin artmasından da kaynaklandığı düşünülmektedir. Kullanılan dolgu maddeleri arasında en fazla aglomere olma eğiliminde olan dolgu maddelerinin elde edilen test sonuçlarından kaolin ve zeolit

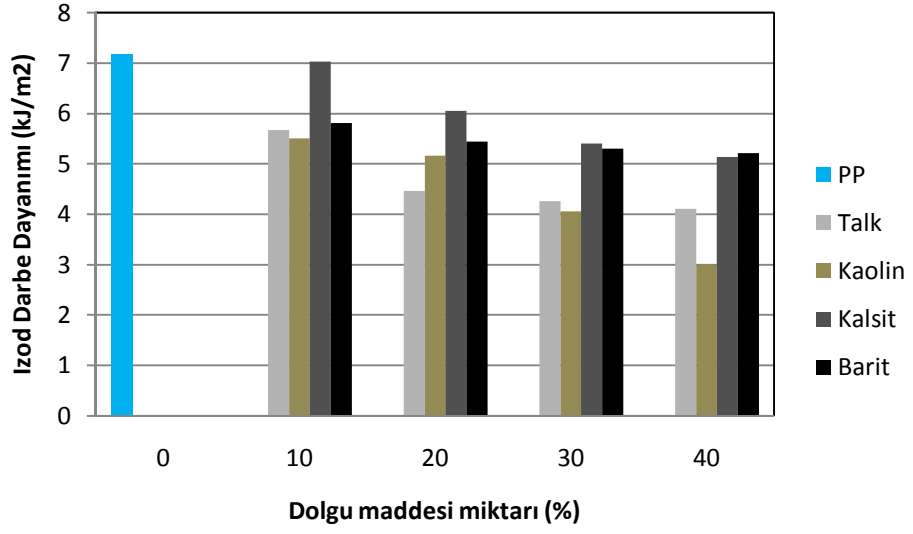
olduğu tahmin edilmektedir. Kaolinin yüksek yzzey enerjisine sahip olmasının, Şiddetli topaklanmalar meydana getirdiği ve bu durumda çatlak başlaması ve gerilim konsantrasyon alanlarının oluştuğu dŐŐnŐlmektedir. Bu olumsuzluklar ise, yüksek oranda kaolin içeren kompozitlerin darbe enerjisini olumsuz etkilemektedir [25]. Hazırlanan kompozitler içerisinde en kötü darbe direnci değer, %40 kaolin dolgulu kompozitte elde edilmiştir.

Matris içinde, matrisle uyumlu taneciklerin varlığı plastik deformasyonu kolaylaŐtırır. Bundan dolayı, mineral dolguların boyutlarının kŐçük olduğu ve iyi disperse oldukları durumlarda ki kompozitin kırılmalığı esnasında gerilim daha bŐyŐk olacaktır ve tanecikler etrafında daha kolay meydana gelen plastik deformasyon tarafından darbe enerjisi daha fazla absorbe edilecektir [16]. Őekil 4.31'deki bulgulardan da anlaşılacağı üzere en yüksek darbe dayanımı değerleri, kalsit dolgulu polipropilen örneklerinde elde edilmiŐtir. Özellikle %10 kalsit katkıli kompozitlerde, darbe dayanımı değerinin PP'nin saf haliyle aynı olduğu ya da baŐka bir ifadeyle %10 oranında kalsit kullanılmasının PP'nin darbe değerini deđiŐtirmediđi sŐylenebilir. Kalsit oranının artmasıyla karıŐımların darbe dayanımı değerlerinin azalması ise PP/CaCO₃ ara yzzeyindeki zayıf yapıŐmadan kaynaklanır. Kalsitin diğer katkı maddelerine gÖre darbe dayanımı değerlerinin bariz bir Őekilde ūstŐn olması ise farklı Őekillerde açıklanabilir. Kompozitin sŐnek durumdan kırılmalığı duruma geçiŐi, partikŐller arası mesafenin kesin kritik bir değerden dŐŐk olması durumunda gerçekleŐir [86]. PartikŐller arası mesafe yeterince kısaysa, dolgu maddeleri arasında kristal dŐzlemlerin en dŐŐk kayma direncine sahip tercihi oryantasyonu gerçekleŐir. Bu kristalografik oryantasyon, bÖlgesel plastik direnci azaltır ve bu durum da daha fazla plastik deformasyonun oluŐumuna izin verir. BÖylece, kompozitin dayanımı artar [87].

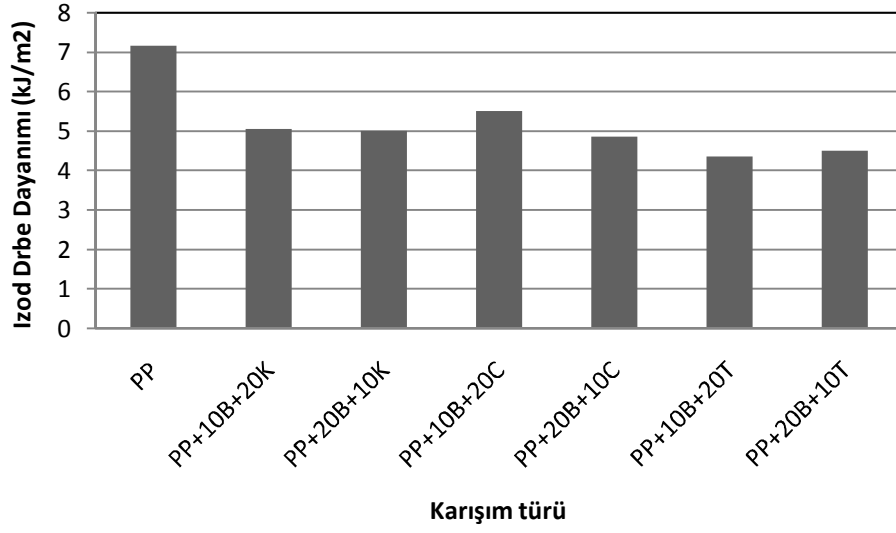
Şekil 4.32'de iki dolgu maddesi içeren PP kompozitlerinin darbe dayanımı değerlerinin birbirine yakın sonuçlar verdiğini gÖrmekteyiz. İki dolgu maddesi içeren kompozitlerde en yüksek darbe dayanımı sonuçları, %10 barit ve %20 kalsit içeren kompozitlerde elde edilmiştir. Bu ise, akma dayanımı sonuçlarına benzer Şekilde, bu iki dolgu maddesinin birbiri ile daha uyumlu olduğunu gÖstermektedir.

Zeolit içeren PP karışımlarının da darbe dayanımı değerleri, PP'nin saf halindeki darbe dayanımı değerlerine göre daha düşüktür. Şekil 4.33'de görüldüğü gibi, artan miktarda zeolit kullanılması darbe dayanımı değerlerinde azalmayı tetiklemiştir. Yüzeyi modifiye edilmemiş 20 µm ortalama tanecik boyutlu zeolit içeren kompozitlerin tokluk değerlerinin, 225 µm ortalama tanecik boyutlu zeolit içeren kompozitlere kıyasla daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan, 225 µm zeolitin, 20 µm zeolite göre daha fazla topaklanma eğilimi sergilediğini ve daha düşük tanecik/matris ara yüzeyi etkileşimi gösterdiğini tahmin etmekteyiz. Şekil 4.34'de görüldüğü gibi, epoksi silanla yüzeyi modifiye edilmiş 225 µm ortalama tanecik boyutlu zeolit içeren örneklerin darbe dayanımı değerleri genel olarak, modifiye edilmemiş olanlara kıyasla daha düşük çıkmıştır. %2 ve %3 oranında epoksi silan kullanıldığında darbe dayanımı değerlerinde artışlar olduğu tespit edilmiştir. Hem akma dayanımı hem de darbe dayanımı değerlerinin istenilen seviyede olmaması, epoksi silanın zeolit için iyi bir yüzey modifiye edici olmadığını göstermektedir. Fakat, epoksi silanın daha da yüksek yüzdelerde (> %3) kullanılması durumunda, zeolit için bir bağlayıcı ajan olarak kullanılabilmesi düşünülmektedir.

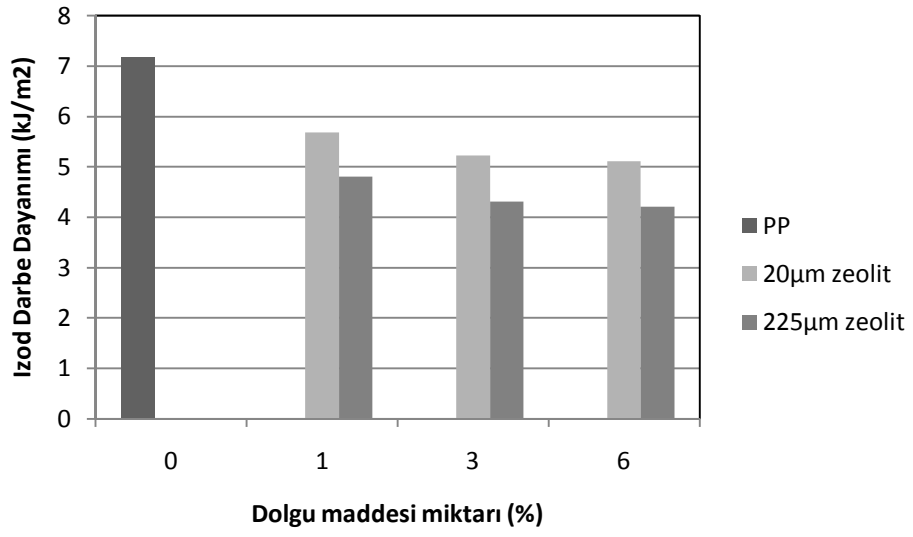
Şekil 4.35 ve 4.36'da amino silan kullanılmasıyla darbe dayanımı değerlerinin arttığını görmekteyiz. 225 µm ortalama tanecik boyutlu zeolit içeren kompozitlerde amino silan bağlayıcı ajanı kullanılmasıyla darbe dayanımı değerleri en az %4, en fazla %20,37 artmıştır. 20 µm ortalama tanecik boyutlu zeolit içeren karışımlarda amino silan bağlayıcı ajanı kullanılmasıyla darbe dayanımı değerleri en az %1, en fazla %23,21 artmıştır. Tüm bu sonuçlar, amino silan kullanılmasıyla zeolit partikülleri/polimer arasındaki ara yüzey etkileşiminin arttığını göstermektedir. Her ne kadar silan bağlayıcı ajan kullanılması da elde edilen karışımların darbe dayanımı değerlerini PP'nin saf haline göre düşük kılsa da, bağlayıcı ajanın artan oranlarda kullanılması ile elde edilen karışımların tokluk değerlerinde belirgin bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Tüm bu sonuçlar bize amino silanın zeolit için iyi bir bağlayıcı ajan olduğunu göstermektedir.



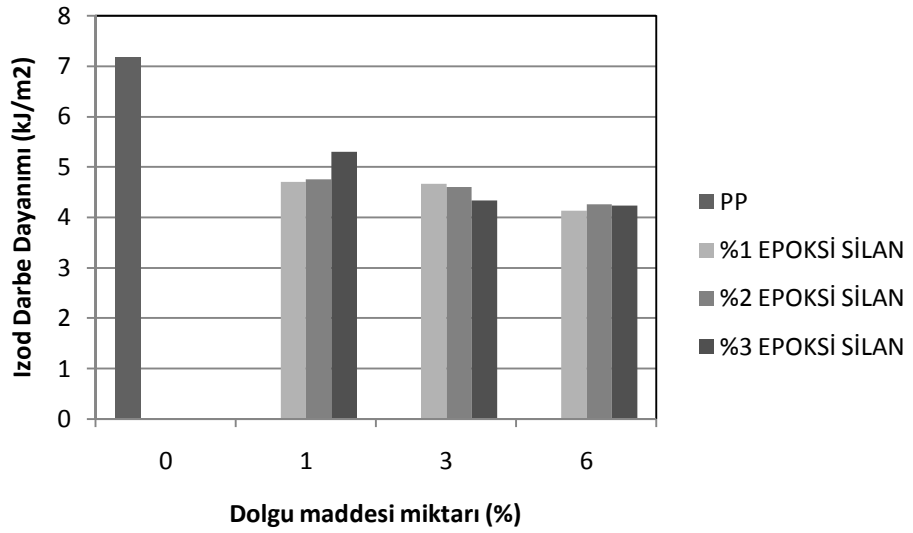
Şekil 4.31: Dolgu maddesi içeren karışımların Izod darbe dayanımı değerleri



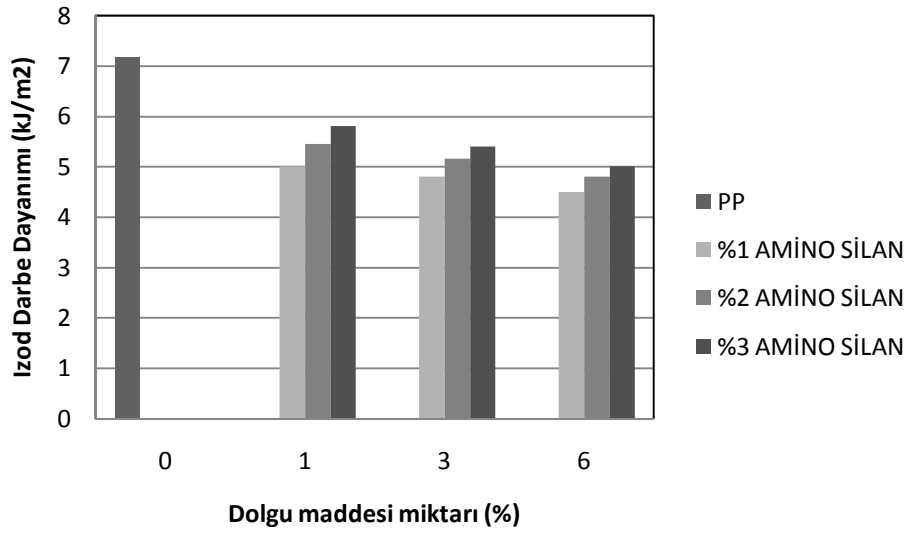
Şekil 4.32: İki dolgu maddesi içeren karışımların Izod darbe dayanımı değerleri



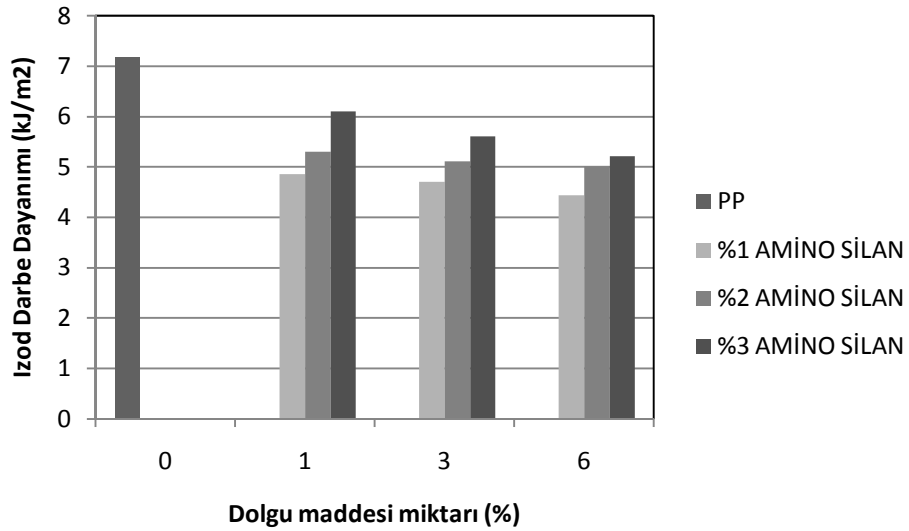
Şekil 4.33: Zeolit içeren karışımların Izod darbe dayanımı değerleri



Şekil 4.34: Yüzeyi epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların Izod darbe dayanımı değerleri



Şekil 4.35: Yüzeysel amino silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların Izod darbe dayanımı değerleri



Şekil 4.36: Yüzeysel amino silanla modifiye edilmiş 20 µm zeolit içeren karışımların Izod darbe dayanımı değerleri

4.2.4. Isı ile yaşlandırma

Polipropilen ve dolgu maddeleri ile hazırlanan karışımların ısı ile yaşlandırma testleri bölüm 3.6.3'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiş ve elde edilen test sonuçları Tablo 4.3, Tablo 4.4, Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da gösterilmiştir. Bu test sonuçları kullanılarak da, hazırlanan karışımların yaşlandırıldıkları gün sayısına (1, 3, 5 ve 7 gün) karşı, sırasıyla akma dayanımı ve % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler grafiğe geçirilmiştir.

Şekil 4.38'den 4.73'e kadar devam eden grafikler, ısı ile yaşlandırma testi sonucunda akma dayanımı ve % uzama değerlerinde meydana gelen değişimleri göstermektedir.

Tablo 4.3: Isıl yaşlandırma testi sonucu elde edilen kompozit malzemelerin 1. ve 3. gün sonunda % uzama değerlerinde ki değişimler

Karışımlar	Y.Ö. % Uzama	Y.S.(1.gün) % Uzama	% Kayıp	Y.S.(3.gün) % Uzama	% Kayıp
Saf PP	676,66	670,00	0,98	585,00	13,54
PP + 10T	572,50	443,90	22,46	380,00	33,62
PP + 20T	565,00	150,00	73,45	105,00	81,41
PP + 30T	383,00	90,00	76,50	75,00	80,41
PP + 40T	47,00	36,00	23,40	28,00	40,42
PP + 10K	577,50	340,00	41,12	8,50	98,52
PP + 20K	570,00	145,00	74,56	6,00	98,94
PP + 30K	17,00	16,00	5,88	4,00	76,47
PP + 40K	8,75	7,50	14,28	3,00	65,71
PP + 10C	651,50	650,00	0,23	560,00	14,04
PP + 20C	582,50	545,00	6,43	370,00	36,48
PP + 30C	577,50	505,00	12,55	335,00	42,00
PP + 40C	468,75	394,00	15,94	265,00	43,46
PP + 10B	627,50	620,00	1,19	570,00	9,16
PP + 20B	626,25	590,00	5,78	470,00	24,95
PP + 30B	563,75	504,00	10,59	313,00	44,47
PP + 40B	530,00	305,00	42,45	280,00	47,16
PP + 10B + 20K	560,50	330,00	41,12	6,00	98,92
PP + 20B + 10K	547,50	16,00	97,07	10,00	98,17
PP + 10B + 20C	618,33	505,00	18,32	240,00	61,18
PP + 20B + 10C	571,25	385,00	32,60	195,00	65,86
PP + 10B + 20T	548,33	240,00	56,23	125,00	77,20
PP + 20B + 10T	548,50	210,00	61,71	105,00	80,85
PP + %1Z ₁	620,00	387,00	37,58	368,00	40,65
PP + %3Z ₁	327,00	197,00	39,75	100,00	69,42
PP + %6Z ₁	237,50	113,00	52,42	92,00	61,26
PP + %1Z ₂	605,00	591,00	2,31	410,00	32,23
PP + %3Z ₂	261,00	200,00	23,37	139,00	46,74
PP + %6Z ₂	86,00	49,00	43,02	35,00	59,30
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁	630,00	512,00	18,73	502,00	20,32
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁	280,20	214,00	23,63	106,00	62,17
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁	88,50	64,00	27,68	51,00	42,37
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₁	633,00	241,00	61,93	90,00	85,78
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₁	284,20	165,00	41,94	87,00	69,39
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₁	90,00	69,00	23,33	40,00	55,55
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₁	660,00	642,00	2,72	585,00	11,36
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₁	365,00	120,00	67,12	110,00	69,86
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₁	103,00	94,00	8,73	56,00	45,63
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₂	607,00	341,00	43,82	205,00	66,23
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₂	326,00	301,00	7,67	180,00	44,79
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₂	271,50	145,00	46,59	117,00	56,91
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₂	610,00	365,00	40,16	121,00	80,16
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₂	395,00	233,00	41,01	155,00	60,76
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₂	319,00	184,00	42,32	128,00	59,87
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂	613,00	379,00	38,17	203,00	66,88
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂	398,50	363,00	8,91	257,00	35,51
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂	350,00	124,00	64,57	115,00	67,14
PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂	632,00	375,00	40,66	218,00	65,51
PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂	445,00	261,00	41,35	143,00	67,87
PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂	258,00	154,00	40,31	107,00	58,53
PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂	635,00	610,00	3,94	590,00	7,08
PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂	497,00	278,00	44,06	170,00	65,79
PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂	322,00	300,00	6,83	68,00	78,88

Tablo 4.3 (Devam): Isıl yaşlandırma testi sonucu elde edilen kompozit malzemelerin 1. ve 3. gün sonunda % uzama değerlerinde ki değişimler

PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂	650,00	428,00	34,15	365,00	43,85
PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂	526,00	482,00	8,37	445,00	15,40
PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂	424,00	239,00	43,63	198,00	53,30

Tablo 4.4: Isıl yaşlandırma testi sonucu elde edilen kompozit malzemelerin 5. ve 7. gün sonunda % uzama değerlerinde ki değişimler

Karışımlar	Y.Ö. % Uzama	Y.S.(5.gün) % Uzama	% Kayıp	Y.S.(7.gün) % Uzama	% Kayıp
Saf PP	676,66	580,00	14,28	530,00	21,67
PP + 10T	572,50	310,00	45,85	85,00	85,15
PP + 20T	565,00	95,00	83,18	55,00	90,26
PP + 30T	383,00	60,00	84,33	23,00	94,00
PP + 40T	47,00	24,00	48,93	12,00	74,46
PP + 10K	577,50	-----	100,00	-----	100,00
PP + 20K	570,00	-----	100,00	-----	100,00
PP + 30K	17,00	-----	100,00	-----	100,00
PP + 40K	8,75	-----	100,00	-----	100,00
PP + 10C	651,50	510,00	21,71	400,00	38,60
PP + 20C	582,50	230,00	60,51	125,00	78,54
PP + 30C	577,50	205,50	64,41	27,00	95,32
PP + 40C	468,75	170,00	63,73	20,00	95,73
PP + 10B	627,50	403,00	35,77	230,00	63,34
PP + 20B	626,25	342,00	45,38	160,00	74,45
PP + 30B	563,75	281,00	50,15	140,00	75,16
PP + 40B	530,00	235,00	55,66	115,60	78,18
PP + 10B + 20K	560,50	-----	100,00	-----	100,00
PP + 20B + 10K	547,50	-----	100,00	-----	100,00
PP + 10B + 20C	618,33	59,10	90,44	9,00	98,54
PP + 20B + 10C	571,25	10,30	98,19	3,00	99,47
PP + 10B + 20T	548,33	120,00	78,11	90,00	83,58
PP + 20B + 10T	548,50	80,00	85,41	70,00	87,23
PP + %1Z ₁	620,00	191,00	69,19	184,00	70,32
PP + %3Z ₁	327,00	80,00	75,54	16,00	95,11
PP + %6Z ₁	237,50	26,00	89,05	21,00	91,16
PP + %1Z ₂	605,00	308,00	49,10	228,00	62,31
PP + %3Z ₂	261,00	52,00	80,08	43,00	83,52
PP + %6Z ₂	86,00	27,00	68,60	27,00	68,60
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁	630,00	202,00	67,94	174,00	72,38
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁	280,20	104,00	62,88	75,00	73,23
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁	88,50	33,00	62,71	19,50	77,97
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₁	633,00	54,00	91,47	21,00	96,68
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₁	284,20	73,00	74,31	38,00	86,63
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₁	90,00	26,00	71,11	15,00	83,33
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₁	660,00	365,00	44,70	81,00	87,73
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₁	365,00	89,00	75,62	25,00	93,15
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₁	103,00	39,00	62,14	20,00	80,58
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₂	607,00	153,00	74,79	120,00	80,23
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₂	326,00	124,00	61,96	117,00	64,11
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₂	271,50	104,00	61,69	75,00	72,38
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₂	610,00	87,00	85,74	33,00	94,59
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₂	395,00	129,00	67,34	52,00	86,84
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₂	319,00	64,00	79,94	22,00	93,10
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂	613,00	173,00	71,78	141,00	77,00
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂	398,50	169,00	57,60	131,00	67,13
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂	350,00	88,00	74,86	47,00	86,57
PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂	632,00	165,00	73,89	106,00	83,23
PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂	445,00	76,00	82,92	39,00	91,24
PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂	258,00	83,00	67,83	80,00	69,00
PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂	635,00	461,00	27,40	61,00	90,40

Tablo 4.4 (Devam): Isıl yaşlandırma testi sonucu elde edilen kompozit malzemelerin 5. ve 7. gün sonunda % uzama değerlerinde ki değişimler

PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂	497,00	142,00	71,43	119,00	76,06
PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂	322,00	65,00	79,81	57,00	82,30
PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂	650,00	241,00	62,92	169,00	74,00
PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂	526,00	198,00	62,36	128,00	75,67
PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂	424,00	128,00	69,81	86,00	79,72

Tablo 4.5: Isıl yaşlandırma testi sonucu elde edilen kompozit malzemelerin 1. ve 3. gün sonunda akma dayanımı değerlerinde ki değişimler

Karışımlar	Y.Ö. Akma Dayanımı	Y.S.(1.gün) Akma Dayanımı	% Kayıp	Y.S.(3.gün) Akma Dayanımı	% Kayıp
Saf PP	35,00	33,00	5,71	30,00	14,28
PP + 10T	27,75	25,33	8,72	25,25	9,00
PP + 20T	27,66	25,00	9,61	25,00	9,61
PP + 30T	25,25	25,00	0,99	24,40	3,36
PP + 40T	24,75	24,00	3,00	23,75	4,00
PP + 10K	29,00	28,00	3,44	16,00	44,82
PP + 20K	28,00	26,00	7,14	15,00	46,42
PP + 30K	25,25	15,00	40,59	9,00	64,35
PP + 40K	25,00	15,00	40,00	8,80	64,80
PP + 10C	33,00	32,00	3,00	30,00	9,00
PP + 20C	32,00	31,50	1,56	28,00	12,50
PP + 30C	29,25	27,33	6,56	25,00	14,52
PP + 40C	26,50	26,00	1,88	24,00	9,43
PP + 10B	31,66	31,00	2,08	30,00	5,24
PP + 20B	30,66	29,00	5,41	27,00	11,93
PP + 30B	30,00	28,00	6,66	26,00	13,33
PP + 40B	25,00	24,00	4,00	24,00	4,00
PP + 10B + 20K	26,00	20,00	23,07	15,00	42,30
PP + 20B + 10K	24,75	19,40	21,61	18,00	27,27
PP + 10B + 20C	28,33	25,00	11,75	24,75	12,63
PP + 20B + 10C	24,75	24,50	1,00	24,00	3,00
PP + 10B + 20T	25,25	25,00	0,99	25,00	0,99
PP + 20B + 10T	24,00	24,00	-----	23,00	4,16
PP + %1Z ₁	32,45	32,30	0,46	31,70	2,31
PP + %3Z ₁	31,65	31,60	0,16	31,60	0,16
PP + %6Z ₁	31,50	31,40	0,32	31,20	0,95
PP + %1Z ₂	30,75	30,60	0,49	30,10	2,11
PP + %3Z ₂	30,60	30,40	0,65	30,00	1,96
PP + %6Z ₂	30,00	29,85	0,50	29,50	1,66
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁	25,30	25,00	1,19	24,90	1,58
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁	20,00	19,90	0,50	19,00	5,00
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁	17,00	15,00	11,76	14,10	17,06
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₁	30,10	30,10	-----	30,00	0,33
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₁	28,50	28,00	1,75	27,50	3,51
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₁	17,00	16,00	5,88	15,50	8,82
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₁	32,40	31,20	3,70	30,50	5,86
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₁	30,50	29,50	3,28	27,90	8,52
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₁	28,80	28,60	0,69	27,10	5,90
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₂	32,10	32,00	0,31	31,40	2,18
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₂	31,80	31,70	0,31	30,80	3,14
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₂	31,40	31,00	1,27	30,60	2,55
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₂	32,30	32,00	0,93	31,50	2,48
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₂	31,85	31,00	2,67	30,90	2,98
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₂	31,75	31,50	0,79	31,10	2,05
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂	32,50	31,70	2,46	31,50	3,08
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂	31,95	31,50	1,41	31,40	1,72
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂	31,85	31,60	0,78	30,30	4,87
PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂	32,50	32,00	1,54	31,60	2,77

Tablo 4.5 (Devam): Isıl yaşlandırma testi sonucu elde edilen kompozit malzemelerin 1. ve 3. gün sonunda akma dayanımı değerlerinde ki değişimler

PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂	32,20	32,00	0,62	31,50	2,17
PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂	32,00	31,40	1,88	30,80	3,75
PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂	32,70	32,40	0,92	30,90	5,50
PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂	32,30	32,10	0,61	31,40	2,79
PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂	32,10	32,00	0,31	31,70	1,25
PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂	32,80	32,40	1,22	31,90	2,74
PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂	32,65	32,50	0,46	31,10	4,75
PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂	32,50	32,00	1,54	31,70	2,46

Tablo 4.6: Isıl yaşlandırma testi sonucu elde edilen kompozit malzemelerin 5. ve 7. gün sonunda akma dayanımı değerlerinde ki değişimler

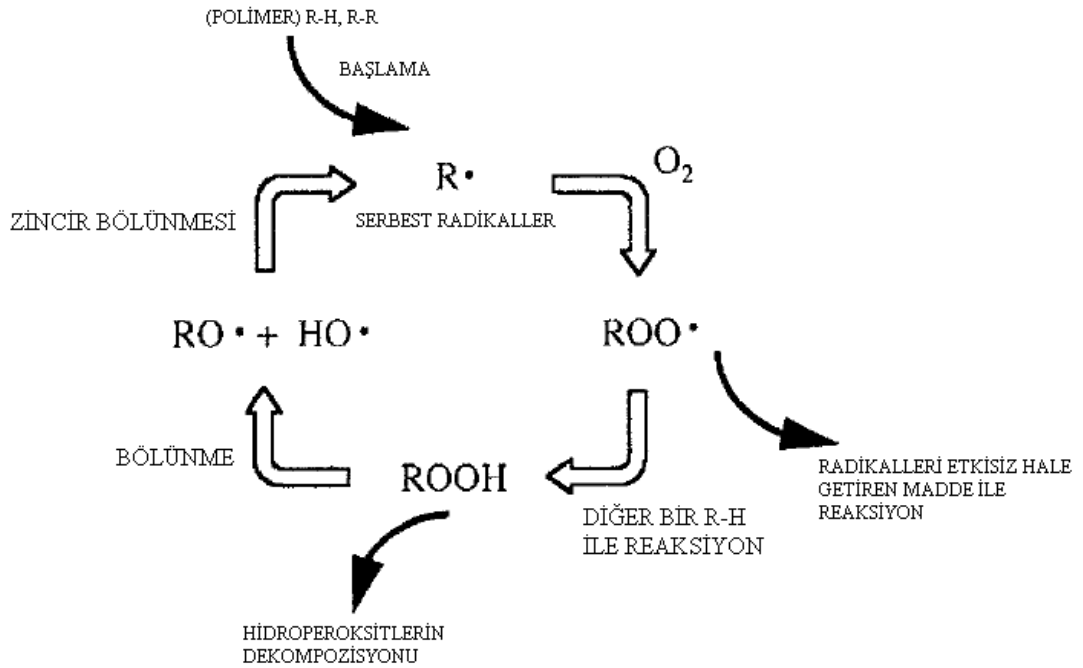
Karışımlar	Y.Ö. Akma Dayanımı	Y.S.(5.gün) Akma Dayanımı	% Kayıp	Y.S.(7.gün) Akma Dayanımı	% Kayıp
Saf PP	35,00	29,00	17,14	28,00	20,00
PP + 10T	27,75	24,75	10,81	23,00	17,11
PP + 20T	27,66	24,50	11,42	23,00	16,84
PP + 30T	25,25	23,75	5,94	22,50	10,89
PP + 40T	24,75	23,00	7,07	22,50	9,09
PP + 10K	29,00	-----	100,00	-----	100,00
PP + 20K	28,00	-----	100,00	-----	100,00
PP + 30K	25,25	-----	100,00	-----	100,00
PP + 40K	25,00	-----	100,00	-----	100,00
PP + 10C	33,00	29,00	12,12	27,00	18,18
PP + 20C	32,00	27,00	15,62	26,40	17,50
PP + 30C	29,25	23,00	21,36	21,20	27,52
PP + 40C	26,50	22,00	16,98	21,00	20,75
PP + 10B	31,66	28,00	11,56	26,00	17,87
PP + 20B	30,66	26,00	15,19	24,00	21,72
PP + 30B	30,00	26,00	13,33	24,00	20,00
PP + 40B	25,00	23,60	5,60	23,10	7,60
PP + 10B + 20K	26,00	-----	100,00	-----	100,00
PP + 20B + 10K	24,75	-----	100,00	-----	100,00
PP + 10B + 20C	28,33	18,75	33,81	18,00	36,46
PP + 20B + 10C	24,75	7,50	69,69	7,00	71,71
PP + 10B + 20T	25,25	24,00	4,95	24,00	4,95
PP + 20B + 10T	24,00	23,00	4,16	23,00	4,16
PP + %1Z ₁	32,45	31,10	4,16	30,90	4,77
PP + %3Z ₁	31,65	30,00	5,21	29,10	8,06
PP + %6Z ₁	31,50	29,90	5,08	29,00	7,94
PP + %1Z ₂	30,75	29,80	3,10	29,00	5,69
PP + %3Z ₂	30,60	29,70	2,94	29,20	4,58
PP + %6Z ₂	30,00	29,00	3,33	28,60	4,66
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁	25,30	24,00	5,14	23,90	5,53
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁	20,00	18,40	8,00	18,00	10,00
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₁	17,00	12,00	29,41	10,75	36,76
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₁	30,10	29,40	2,33	29,40	2,33
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₁	28,50	27,00	5,26	26,75	6,14
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₁	17,00	14,70	13,53	14,20	16,47
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₁	32,40	30,20	6,79	30,00	7,41
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₁	30,50	27,70	9,18	27,50	9,84
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₁	28,80	26,70	7,29	26,40	8,33
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₂	32,10	30,40	5,29	29,50	8,10
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₂	31,80	30,20	5,03	29,40	7,55
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %1S ₂	31,40	30,60	2,55	29,90	4,78
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₂	32,30	30,70	4,95	30,30	6,19
PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₂	31,85	30,20	5,18	30,10	5,49
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %2S ₂	31,75	30,80	3,00	30,10	5,19
PP + %1Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂	32,50	31,20	4,00	30,80	5,23

Tablo 4.6 (Devam): Isıl yaşlandırma testi sonucu elde edilen kompozit malzemelerin 5. ve 7. gün sonunda akma dayanımı değerlerinde ki değişimler

PP + %3Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂	31,95	31,30	2,03	30,90	3,28
PP + %6Z ₂ + %2.5P ₁ + %3S ₂	31,85	30,20	5,18	29,50	7,38
PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂	32,50	30,70	5,54	30,70	5,54
PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂	32,20	30,50	5,28	28,80	10,56
PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %1S ₂	32,00	30,60	4,38	28,60	10,63
PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂	32,70	30,30	7,34	30,10	7,95
PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂	32,30	30,60	5,26	30,00	7,12
PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %2S ₂	32,10	31,20	2,80	30,40	5,30
PP + %1Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂	32,80	31,50	3,96	30,60	6,71
PP + %3Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂	32,65	30,90	5,36	30,20	7,50
PP + %6Z ₁ + %2.5P ₁ + %3S ₂	32,50	31,20	4,00	31,00	4,62

Degradasyon, birçok kimyasal, fiziksel ve mekanik mekanizmalar ile oluşabilir. Bu tür mekanizmaların çoğu moleküler ağırlığın azalmasına neden olur. Bu durum ise degrade olmuş polimerin mekanik performansını azaltır.

Poliolefinlerin oksidasyon ve degradasyonu; başlama (initiation), yayılma (propagation), dallanma (branching) ve sonlanma (termination) basamaklarını içeren bir radikal zincir mekanizması boyunca ilerler. Doğal veya sentetik organik bir bileşik oksijene maruz kaldığında, yarı-katalitik bir davranış sergiler [88].



Şekil 4.37: Poliolefinlerin degradasyon yolu [88-90].

R.	: Alkil radikali	→	Degradasyon yolu
RO.	: Alkoksi radikali		
ROO.	: Peroksi radikali	→	Dengeleyici yaklaşıım
HO.	: Hidroksi radikali		
ROOH	: Hidroperoksit		

Başlama aşaması, bazı serbest radikallerin (R.) oluşumu ile başlar. Başlama aşamasına; ısı, mekanik gerilim, yüksek enerjili radyasyon ve/veya metal iyonları gibi safsızlıklar, katalitik atıklar veya hidroperoksit gibi hassas fonksiyonel gruplar neden olur. Eğer oksijen mevcutsa, serbest radikaller oksijen ile reaksiyona girerek, oldukça reaktif olan ve reaksiyon zincirini uzatan peroksi radikallerini oluşturur. Onların, radikalleri etkisiz hale getiren maddelerle reaksiyonu önemli bir dengeleyici yaklaşııdır. Aksi takdirde, peroksi radikalleri diğer zincirlerdeki hidrojeni (en zayıf C-H bağının bölünmesi) absorbe ederek reaksiyona girer ve hidroperoksitlerin (ROOH) oluşumuna neden olur. Hidroperoksitler stabil değildirler ve onların bölünmesi, RO. ve .OH aktif radikallerini oluşturur. Bu aktif radikaller, reaksiyon zincirinin dallanmasına, serbest radikallerin çoğalmasına ve ana zincir alkoksi ve peroksi radikallerinin oluşumuna neden olur. Bir poliolefin zincirinin radikalizasyonu β pozisyonunda C-C bağlarını zayıflatır ve zincir bölünmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisini 100 kJ/mol'e kadar düşürür. Orta zincir alkoksi ve peroksi radikallerinin β bölünmesi; aldehit, keton, lakton ve yeni alkil radikalleri (R.) gibi son gruplar içeren oksijeni oluşturur. Bu durum ise zincir reaksiyonunu devam ettirir. Bu bölünme reaksiyonları, moleköl ağırlığı azalışının merkez noktasıdır ve en büyük hasarı meydana getirir. Degradasyon hızını kısaca üç ana faktör belirler;

- * Zincir kesilmesine neden olan tüm parametreler (ısı, ışık, safsızlıklar ve mekanik gerilim).
- * Tüm reaktiflerin (oksijen, serbest radikaller, oldukça unstabil olan hidroperoksitler) konsantrasyon seviyesi.
- * Uzama reaksiyonlardaki bağların kuvveti [88,91,92].

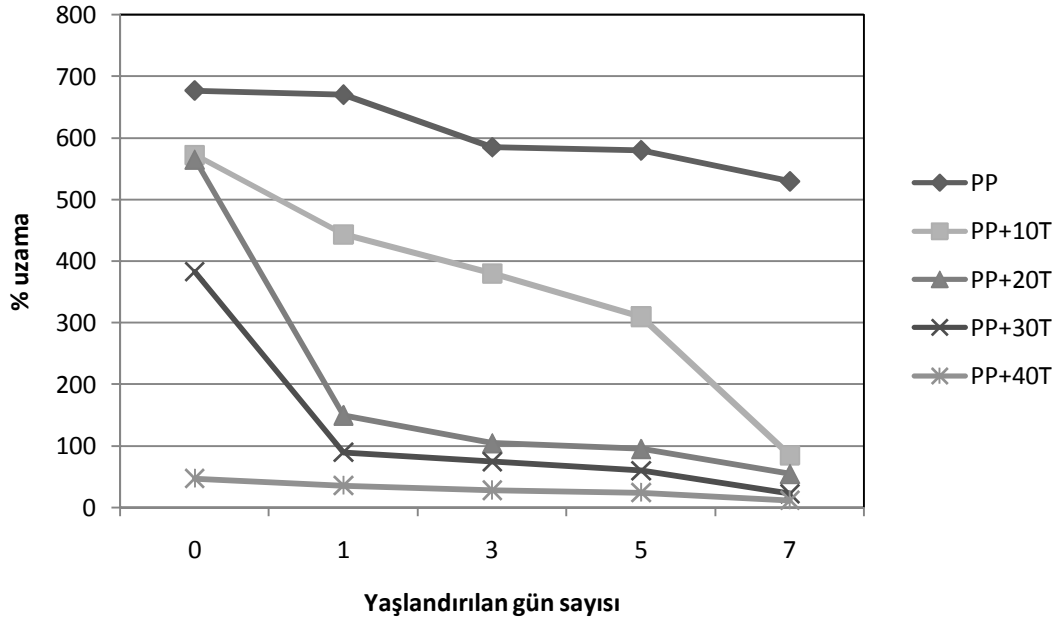
Tüm bu faktörler düşünüldüğünde, polipropilenin ısı ile yarı-katalik olan degradasyonu, katkı maddelerinin kullanılmasıyla artmıştır. Başka bir ifadeyle,

deneylerde katkı maddesi kullanılmasıyla, polimer fazı azalmış, böylelikle PP ile hazırlanan kompozitlerin ısı ile yaşlandırma süreci hızlanmıştır. Polimerin degrade olmasına bağlı olarak tüm kompozitlerin akma dayanımlarının azalması polimerin ısı etkisi ile oksidasyonuna bağlanabilir. Şekil 4.56'da görüldüğü gibi, tüm talk içeren örneklerin akma dayanımı değerlerindeki % kayıplar, polipropilenin saf haline göre bile daha düşük sonuçlar vermiştir. Talkın tabakalı yapıda olmasının, kompozitin ısıl yaşlandırma sürecini yavaşlattığı düşünülmektedir [93]. Şekil 4.63'den Şekil 4.73'e kadar devam eden grafiklerde de görüldüğü gibi, yüzeyi silan bağlayıcı ajanlarla modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş zeolit içeren örneklerde de akma dayanımı değerleride meydana gelen % kayıpların, talk içeren örneklere benzer şekilde polipropilenin saf haline göre daha düşük olduğunu görmekteyiz. Bunun nedeninin ise deneylerde kullanılan zeolitlerin ortalama tanecik boyutlarının diğer katkı maddelerine göre çok daha büyük olması sebebiyle, polipropilenin yüzeyini daha fazla örterek daha az ısıya maruz kalmasını sağlamış olması olabilir. Şekil 4.59'da görüldüğü gibi, barit içeren kompozitlerde ise akma dayanımı değerlerindeki % kayıpların neredeyse PP'nin saf halinde ki % kayıp değerleri ile aynı olduğunu görmekteyiz. Fakat diğer iki katkı maddesinin (kalsit ve kaolin) düşük oranlarda (%10 ve %20) PP içerisinde kullanıldığında akma dayanımı değerlerindeki % kayıpların genel olarak PP'nin saf halindeki % kayıp değerlerine yakın olduğunu görmekteyiz. Yaşlandırılan gün sayısı arttıkça, akma dayanımındaki % kayıp değerleri de artmaktadır. Tüm dolgu maddeleri içinde, akma dayanımı değerlerinde en fazla % kayıp kaolin içeren örneklerde gözlemlenmiştir. Özellikle 5. ve 7. gün sonunda kaolin içeren örneklerin tamamen degrade olduğunu görmekteyiz. PP'nin ısı etkisi ile degrade olmasına, kaolin diğer katkı maddelerine göre tam bir katalizlenme etkisi oluşturarak katkıda bulunmuştur.

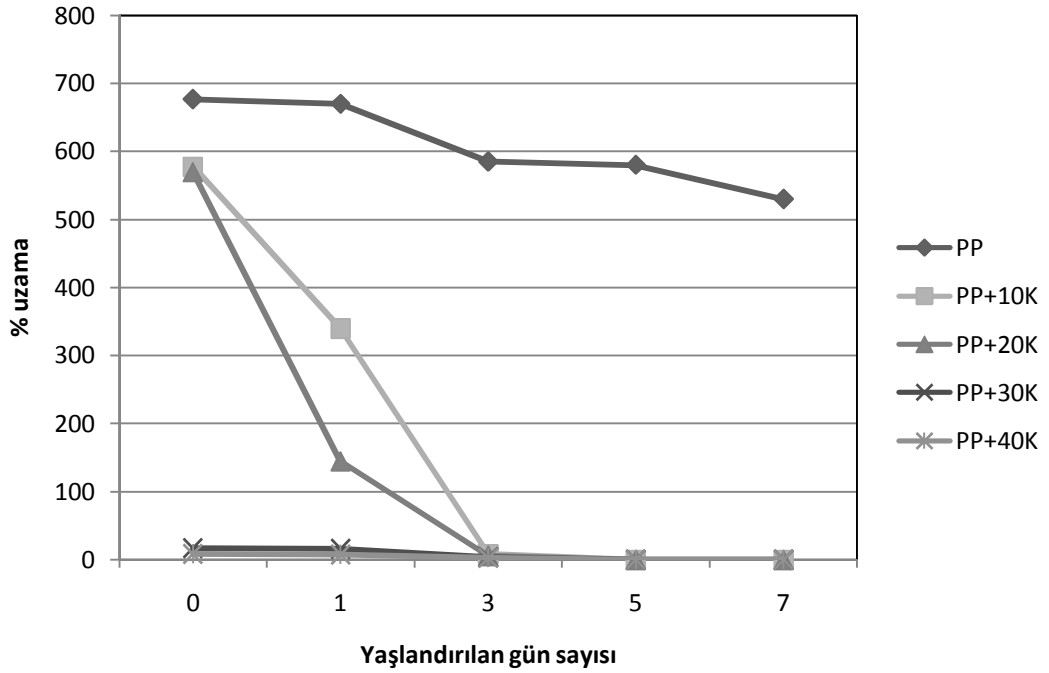
Şekil 4.60, Şekil 4.61 ve Şekil 4.62'de, iki dolgu maddesi içeren örneklerin ısıl yaşlandırma testi sonrası akma dayanımlarında meydana gelen değişimler gösterilmiştir. İki dolgu maddesi içeren kompozitlerde, ısıl yaşlandırma sonucunda akma dayanımı değerlerindeki değişimlerde en az kayıp barit ve talk içeren kompozitlerde elde edilmiştir. Benzer bir sonuç, yapılan bir araştırmada, talk ve kalsiti bir arada içeren örneklerde elde edilmiştir. Talkın tabakalı yapıda olması onu güçlendirici bir dolgu maddesi yapmaktadır. Diğer taraftan CaCO_3 ise, partiküller

arası boşlukların oluşumundan dolayı güçlendirici bir dolgu maddesi değildir. Bu boşluklar bir tampon gibi davranarak, enerjiyi absorbe edebilir. Bunun yanında farklı şekillerdeki iki dolgu maddesinin kullanılmasının, polimer matris yüzeyinin bu dolgu maddeleriyle örtülmesinden dolayı polimer matrisinin ayrılmasını zorlaştırdığı yapılan çalışmada belirtilmektedir [93]. Benzer bir durum talk ve baritin aynı anda PP içerisine katılmasıyla elde ettiğimiz kompozitlerde de meydana gelmiştir. Talk tabakalı yapıda, barit ise küresel şekilde olduğundan PP matrisinin yüzeyini daha iyi gizlemekte ve degradasyonun başlamasını geciktirmektedir. Böylece zincir bölünmesi olayı oldukça yavaşlamaktadır.

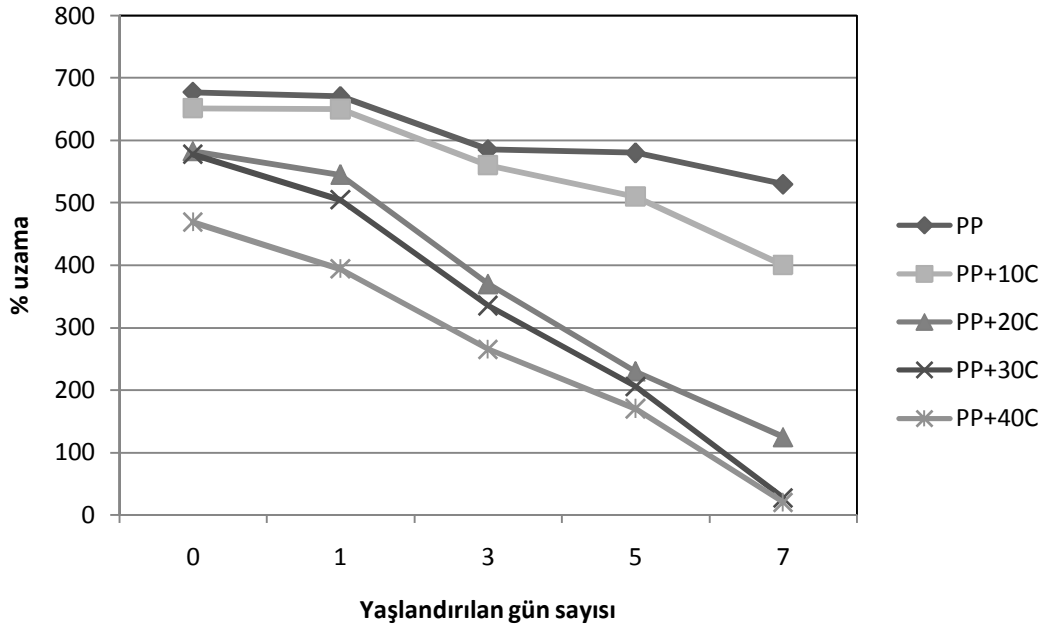
Isıl yaşlandırma testinde, yaşlandırılan gün sayısı arttıkça hazırlanan tüm kompozitlerdeki % uzama değerlerinde ki kayıpların da çok fazla arttığını görmekteyiz. Termal yaşlandırmanın yukarıda anlatıldığı şekilde zincir bölünmelerine neden olması ve molekül ağırlığı kaybını artırması bu durumun en temel nedenidir. Bu durumun ise mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilediği yapılan testler ile tespit edilmiştir. Radikal oluşumunu engelleyici maddelerin deneylerde kullanılmaması, PP'nin ısı etkisi ile degradasyonunu hızlandırmıştır.



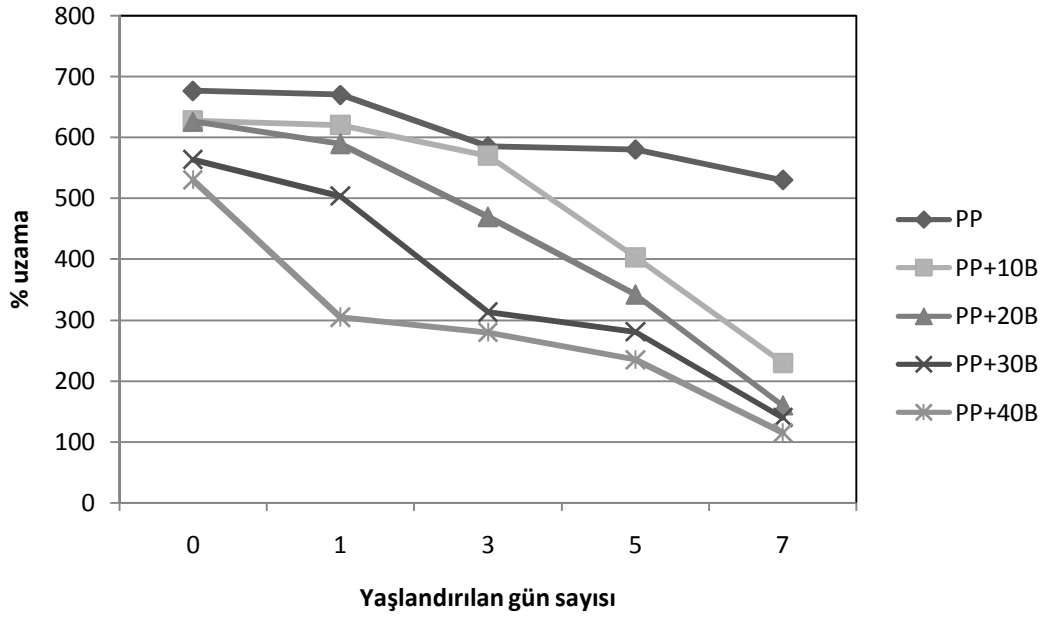
Şekil 4.38: Talk içeren karışımların ısı yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



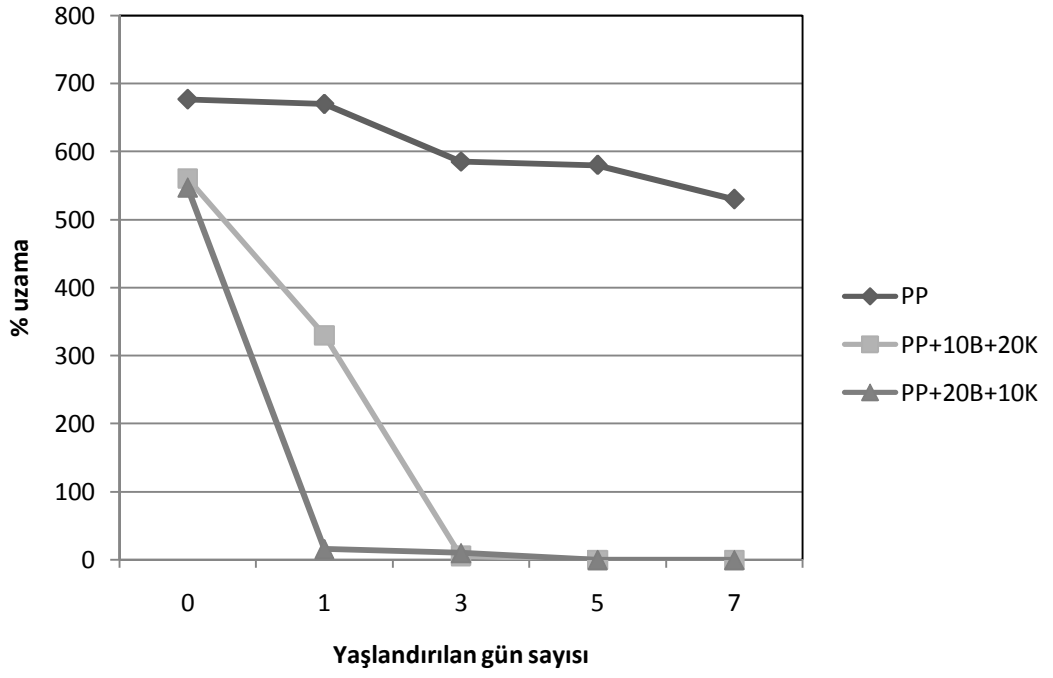
Şekil 4.39: Kaolin içeren karışımların ısı yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



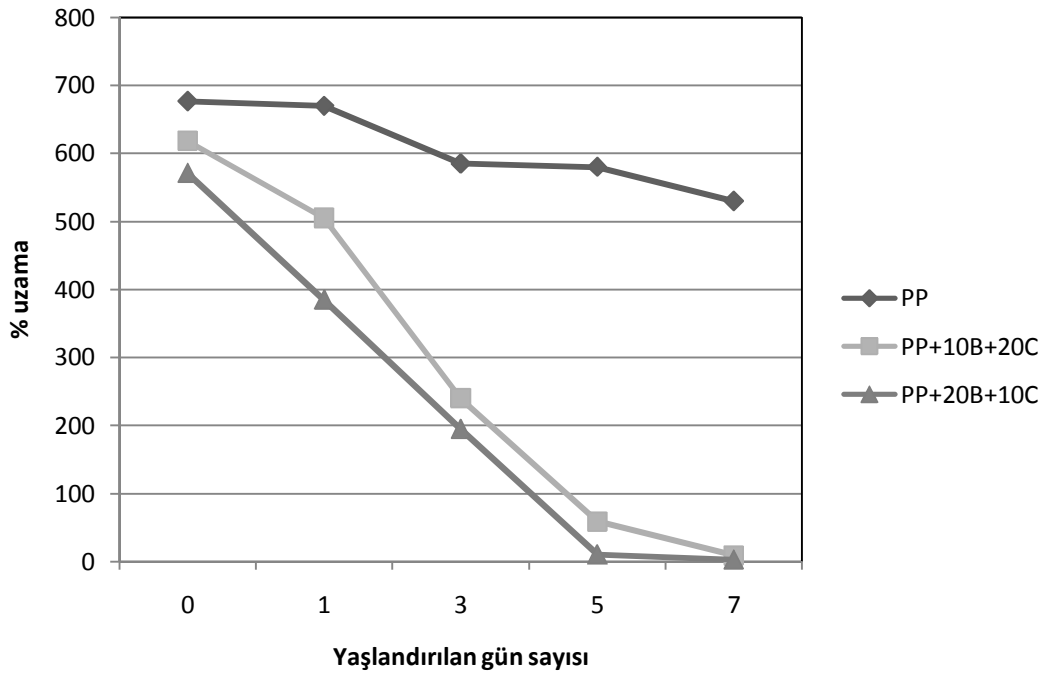
Şekil 4.40: Kalsit içeren karışımların ısıll yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



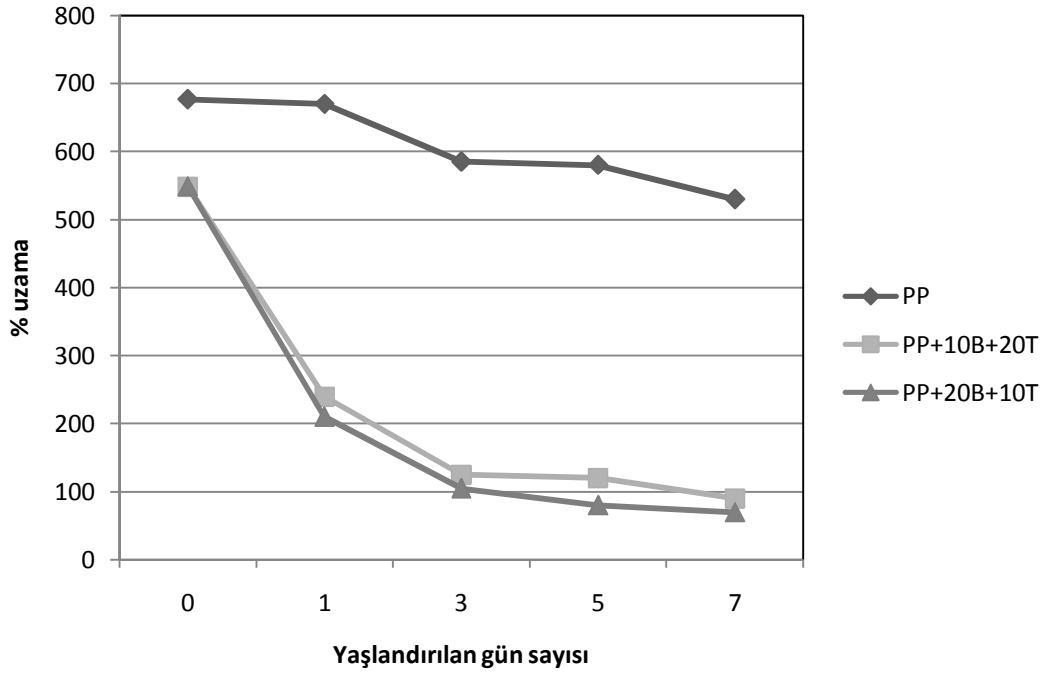
Şekil 4.41: Barit içeren karışımların ısıll yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



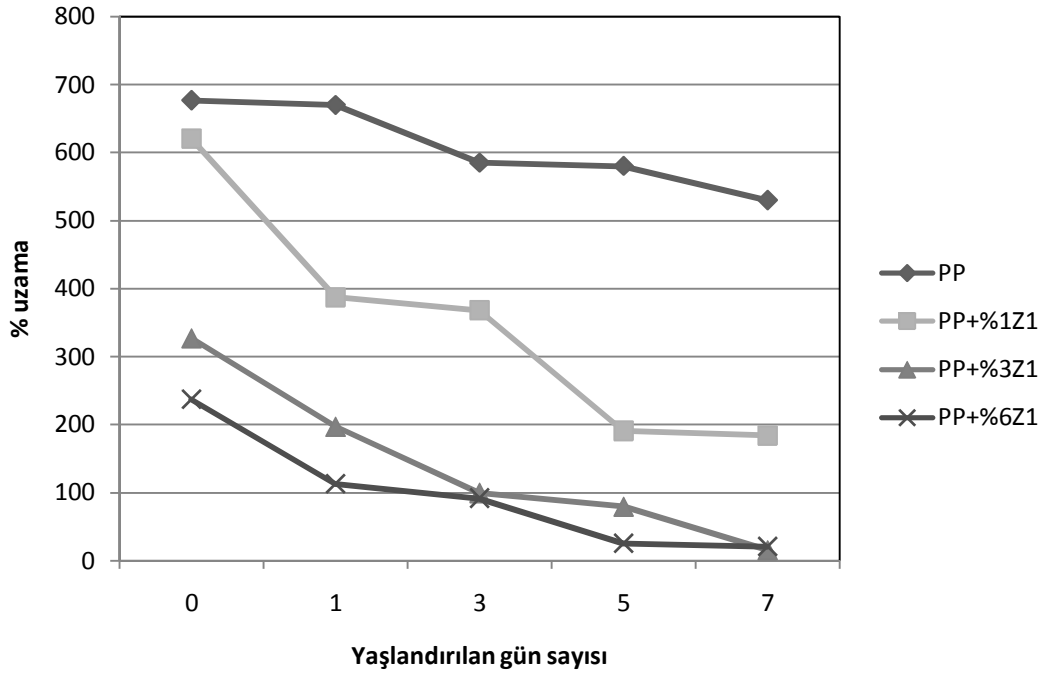
Şekil 4.42: Barit ve kaolin ikili kombinasyonunu içeren karışımların ısı yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



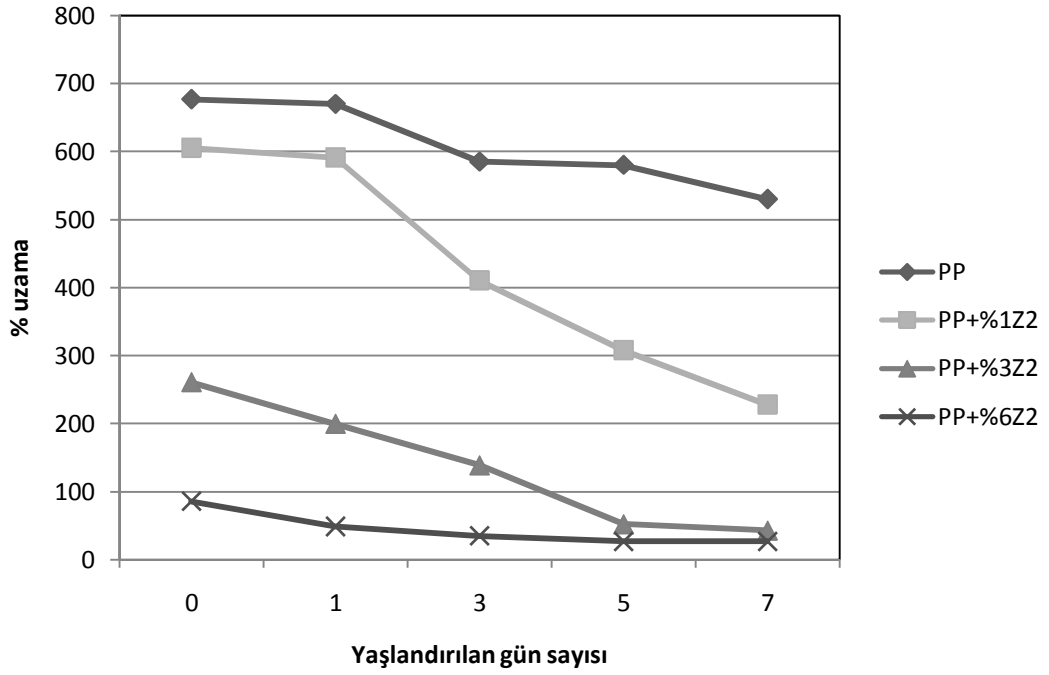
Şekil 4.43: Barit ve kalsit ikili kombinasyonunu içeren karışımların ısı yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



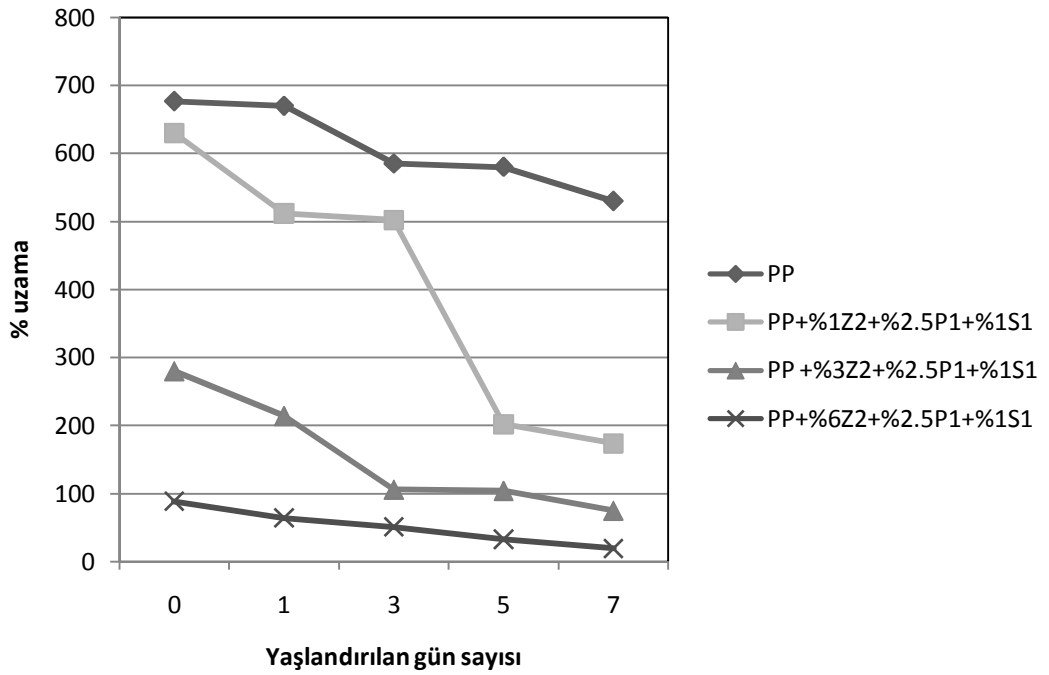
Şekil 4.44: Barit ve talk ikili kombinasyonunu içeren karışımların ısı yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



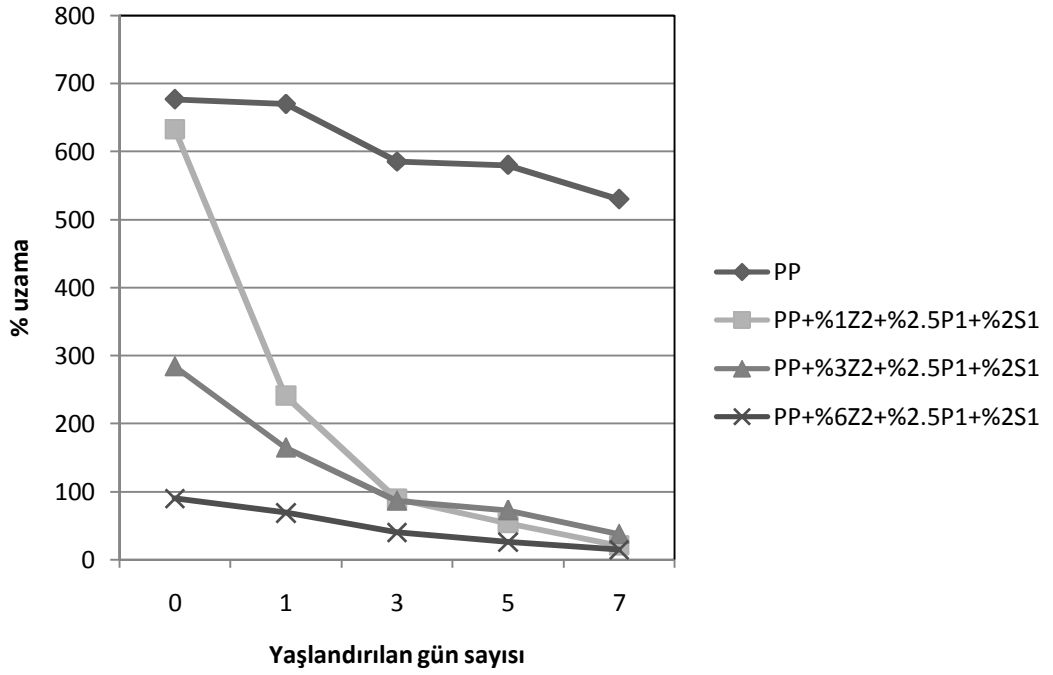
Şekil 4.45: 20 µm zeolit içeren karışımların ısı yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



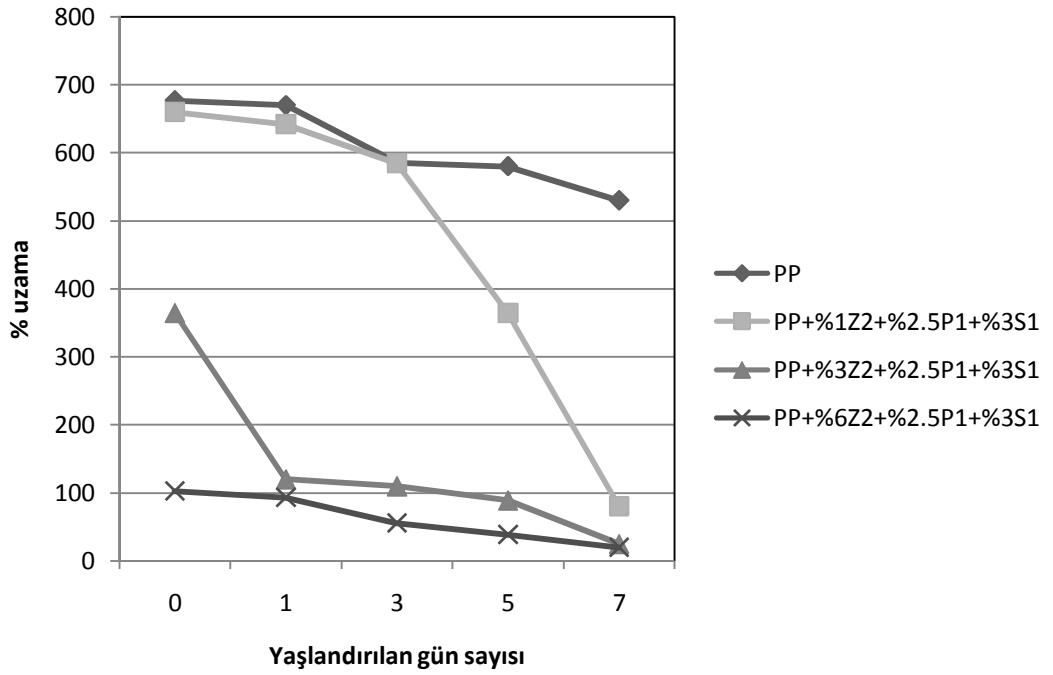
Şekil 4.46: 225 µm zeolit içeren karışımların ısı yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



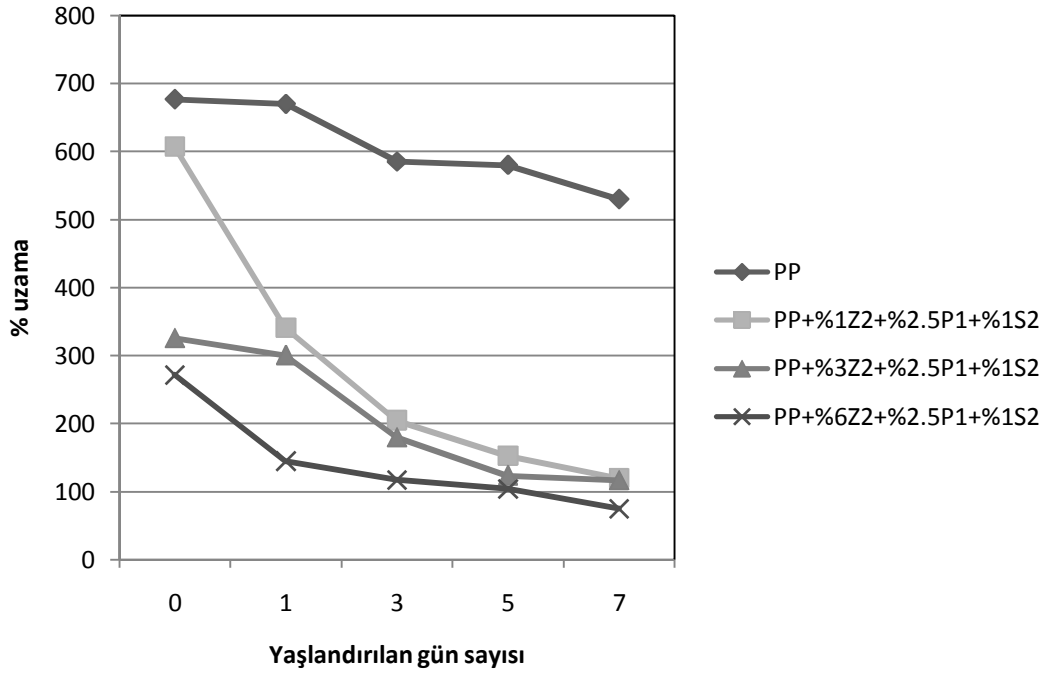
Şekil 4.47: Yüzeyi epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların ısı yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



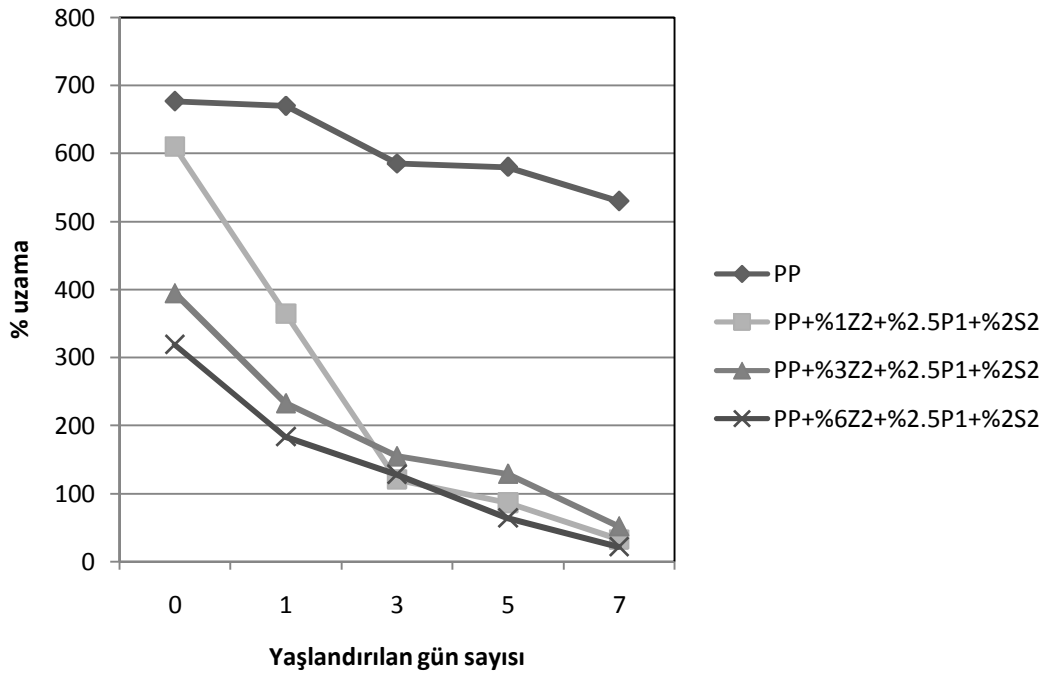
Şekil 4.48: Yüzevi epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların ısı yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



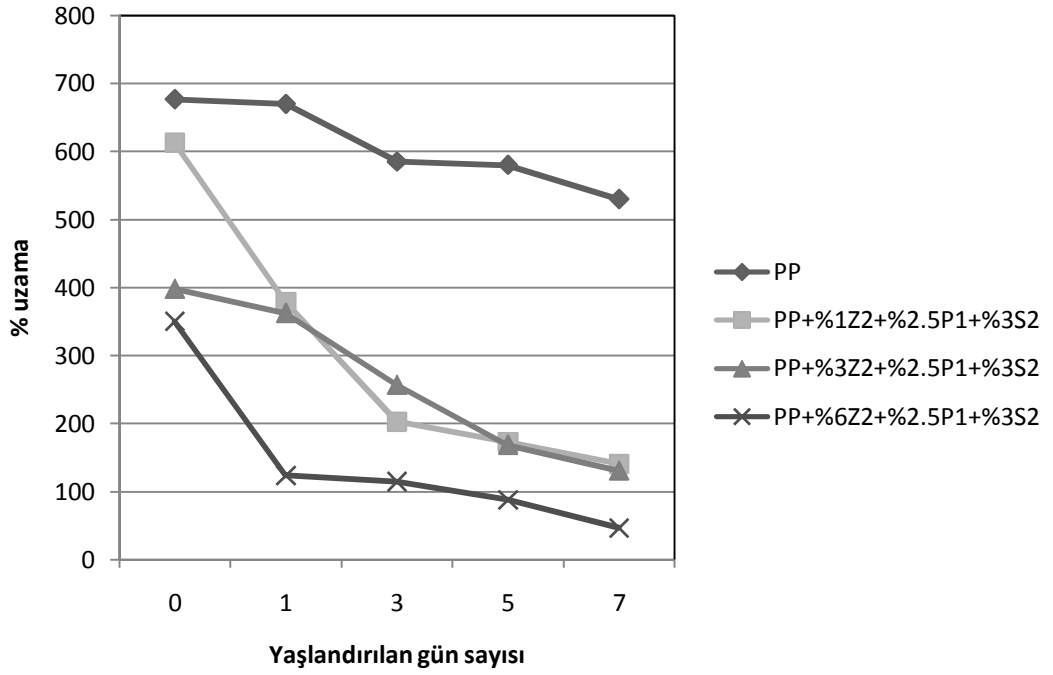
Şekil 4.49: Yüzevi epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların ısı yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



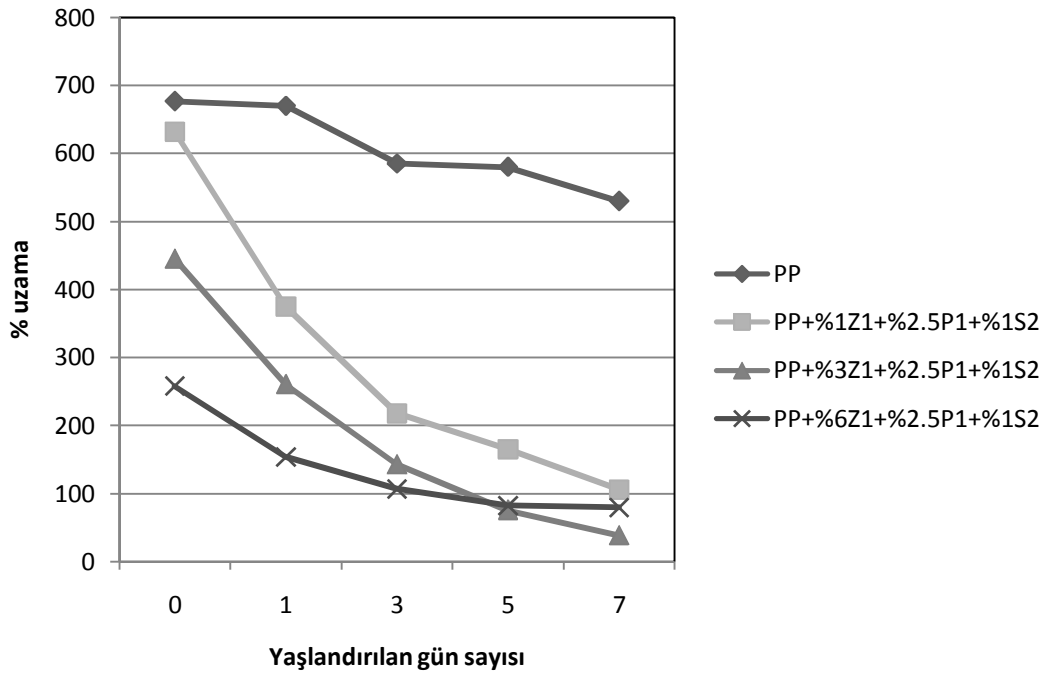
Şekil 4.50: Yüzevi amino silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların ısıtılma yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



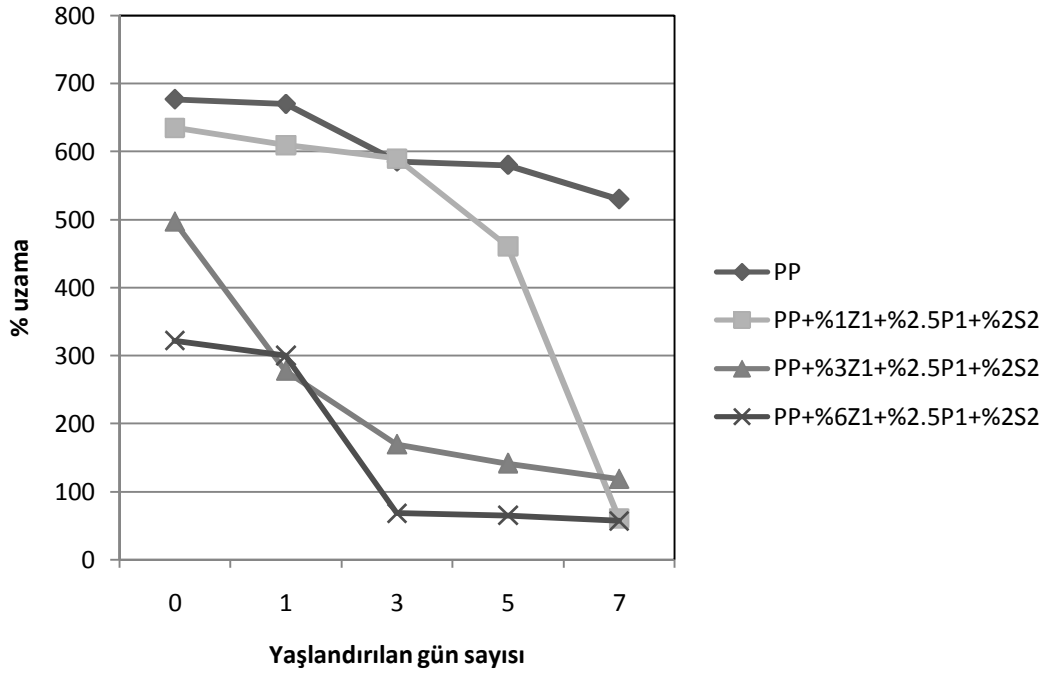
Şekil 4.51: Yüzevi amino silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların ısıtılma yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



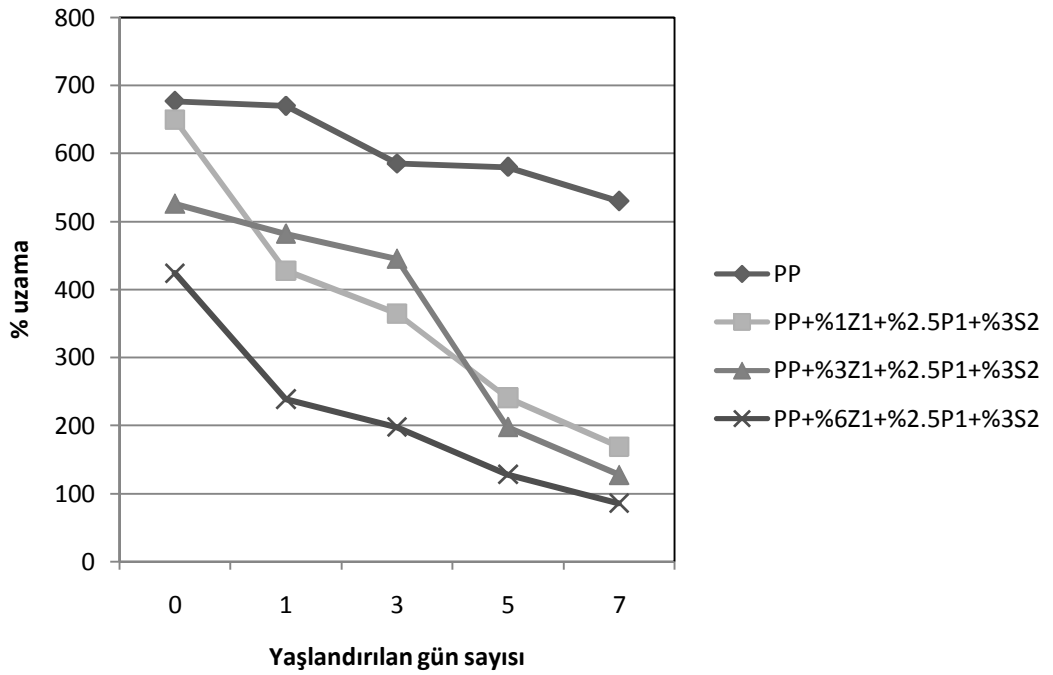
Şekil 4.52: Yüzevi amino silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların ısıll yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



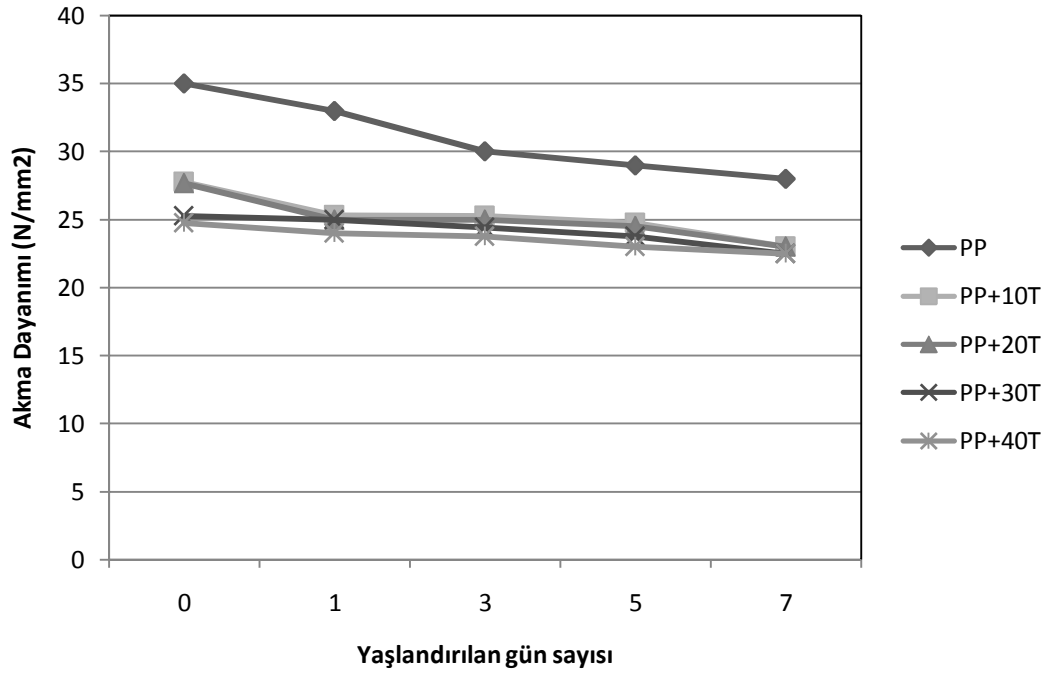
Şekil 4.53: Yüzevi amino silanla modifiye edilmiş 20 µm zeolit içeren karışımların ısıll yaşlandırma sonucu % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



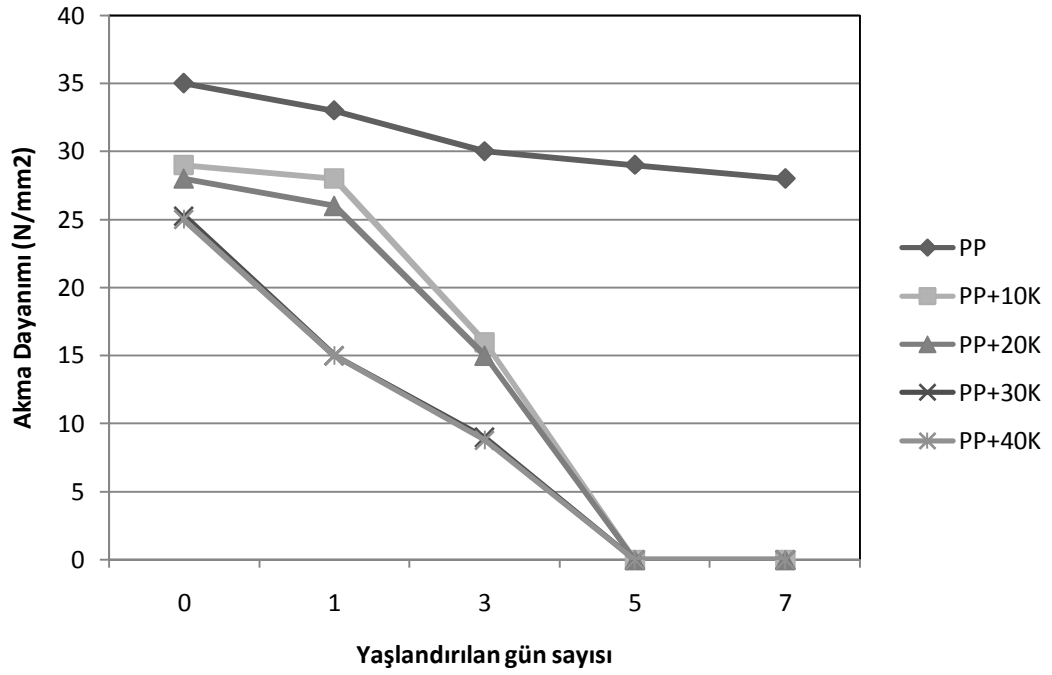
Şekil 4.54: Yüzeysel amino silanla modifiye edilmiş 20 µm zeolit içeren karışımların ısıtılma sonucunda meydana gelen % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



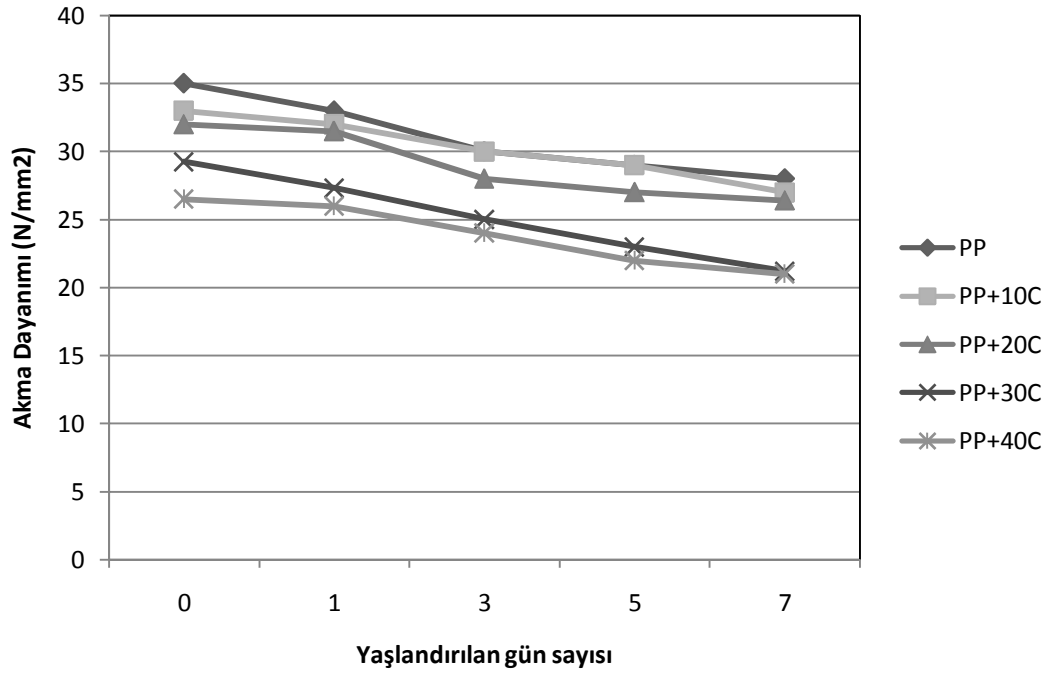
Şekil 4.55: Yüzeysel amino silanla modifiye edilmiş 20 µm zeolit içeren karışımların ısıtılma sonucunda meydana gelen % uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



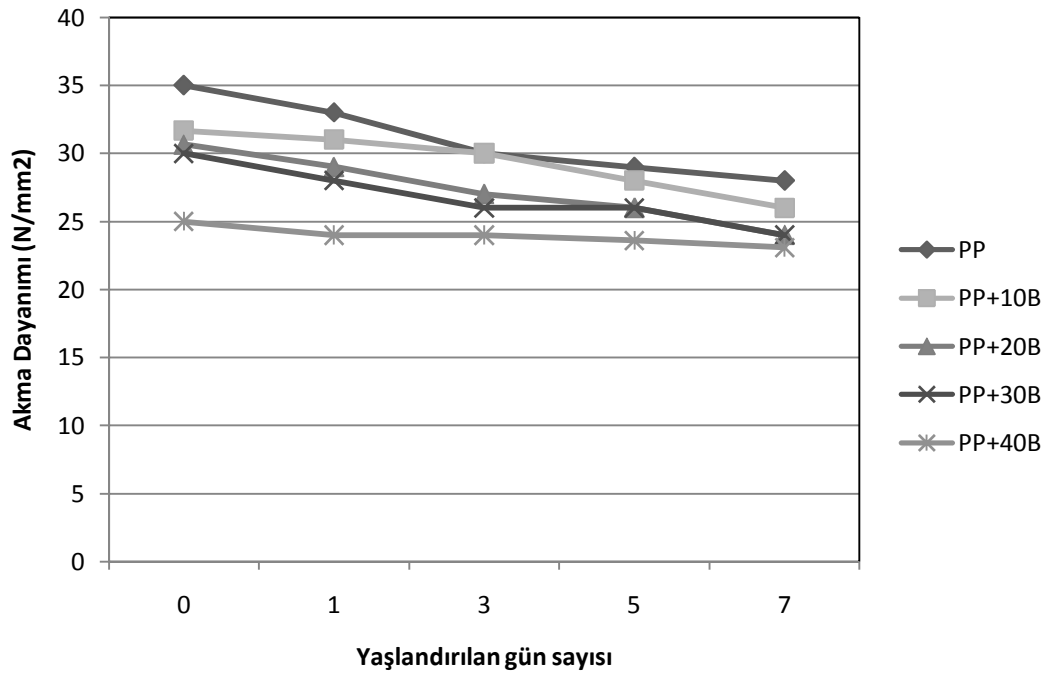
Şekil 4.56: Talk içeren karışımların ısıl yaşlandırma sonucu akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



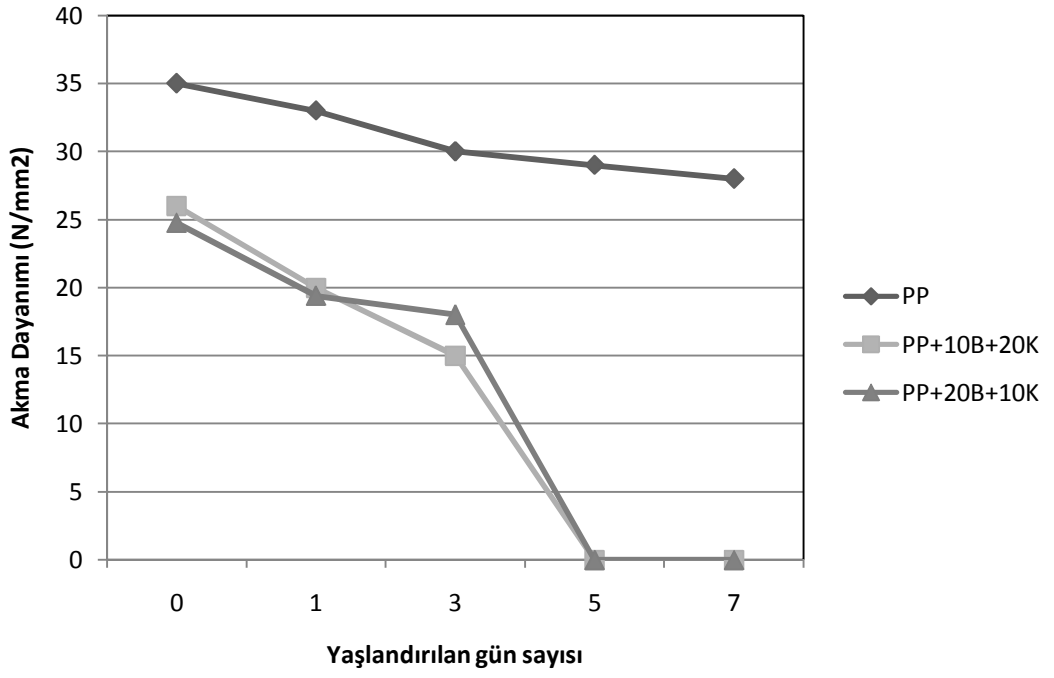
Şekil 4.57: Kaolin içeren karışımların ısıl yaşlandırma sonucu akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



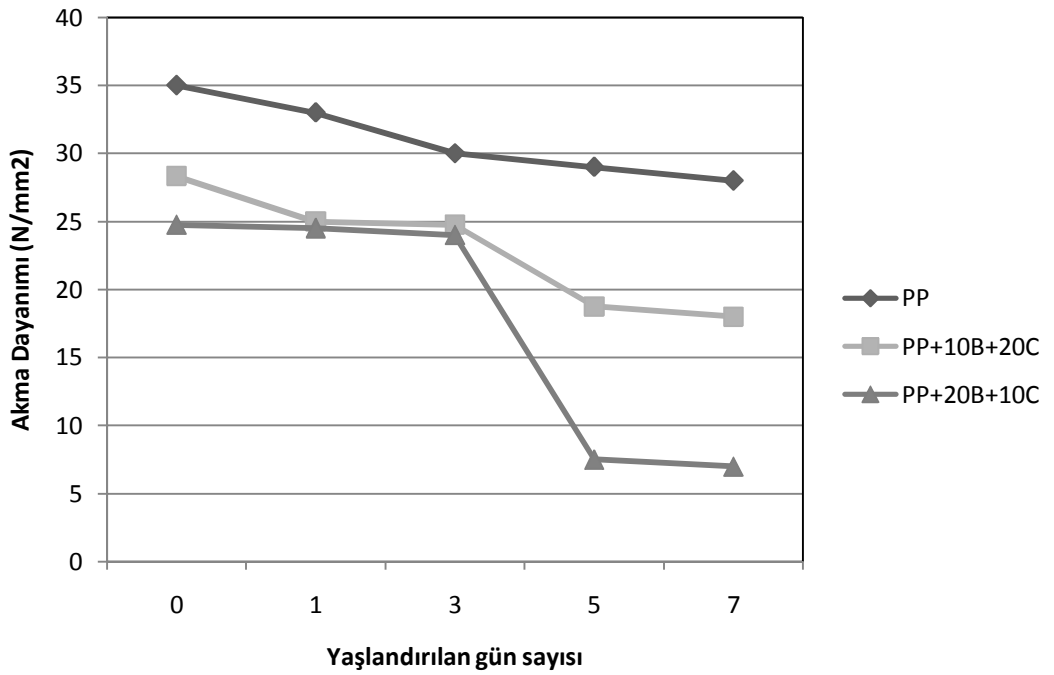
Şekil 4.58: Kalsit içeren karışımların ısı yaşlandırma sonucu akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



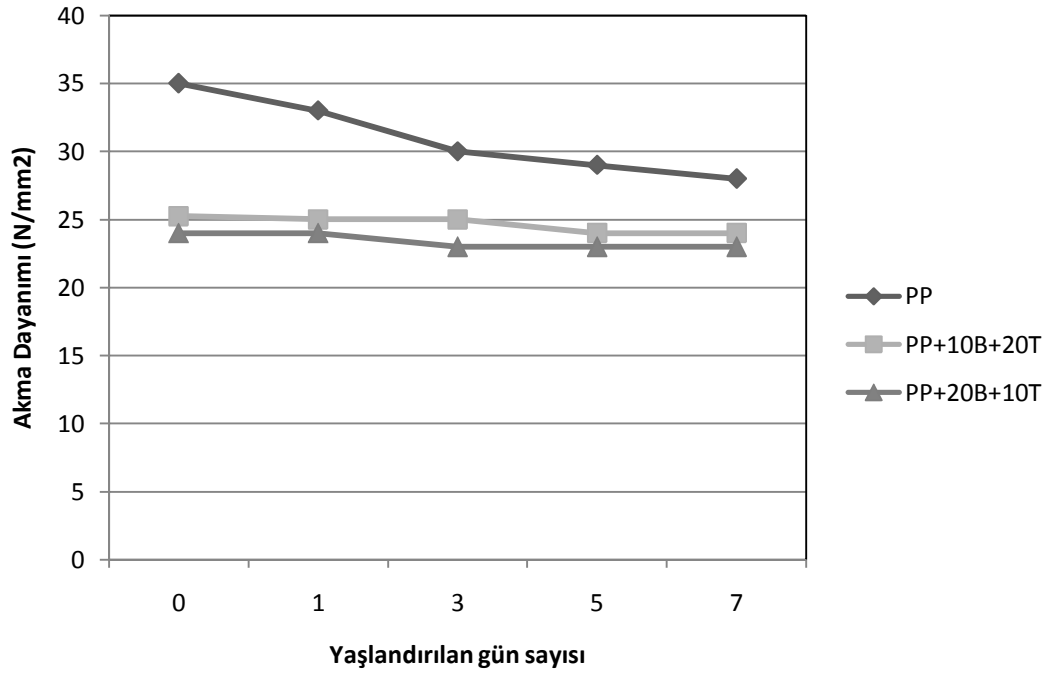
Şekil 4.59: Barit içeren karışımların ısı yaşlandırma sonucu akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



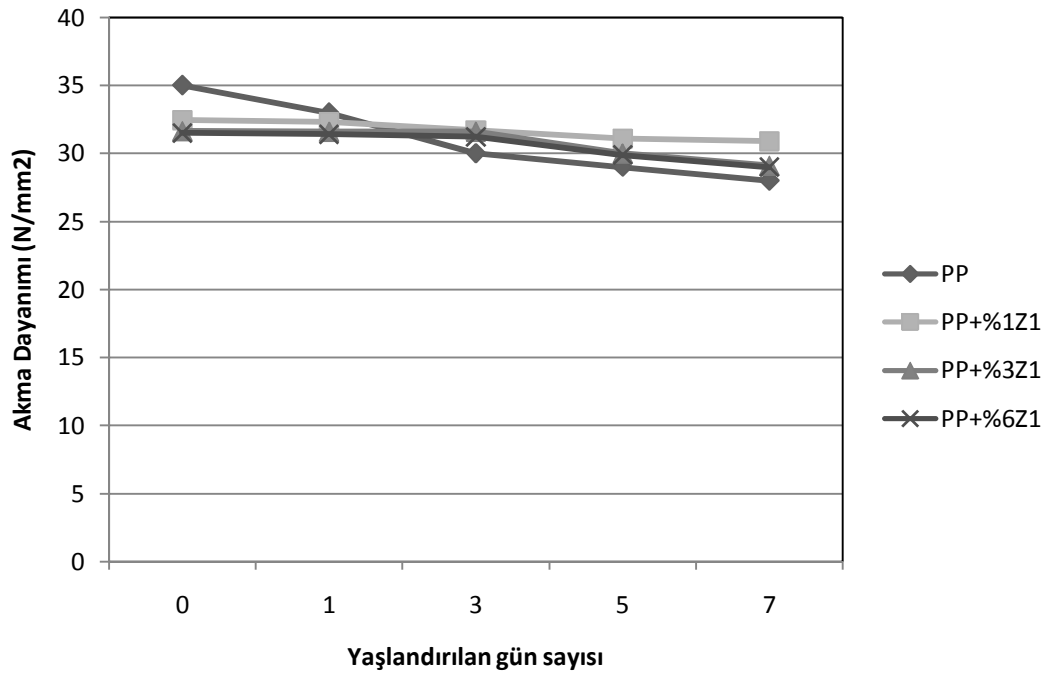
Şekil 4.60: Barit ve kaolin ikili kombinasyonunu içeren karışımların ısıtılma sonucunda akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



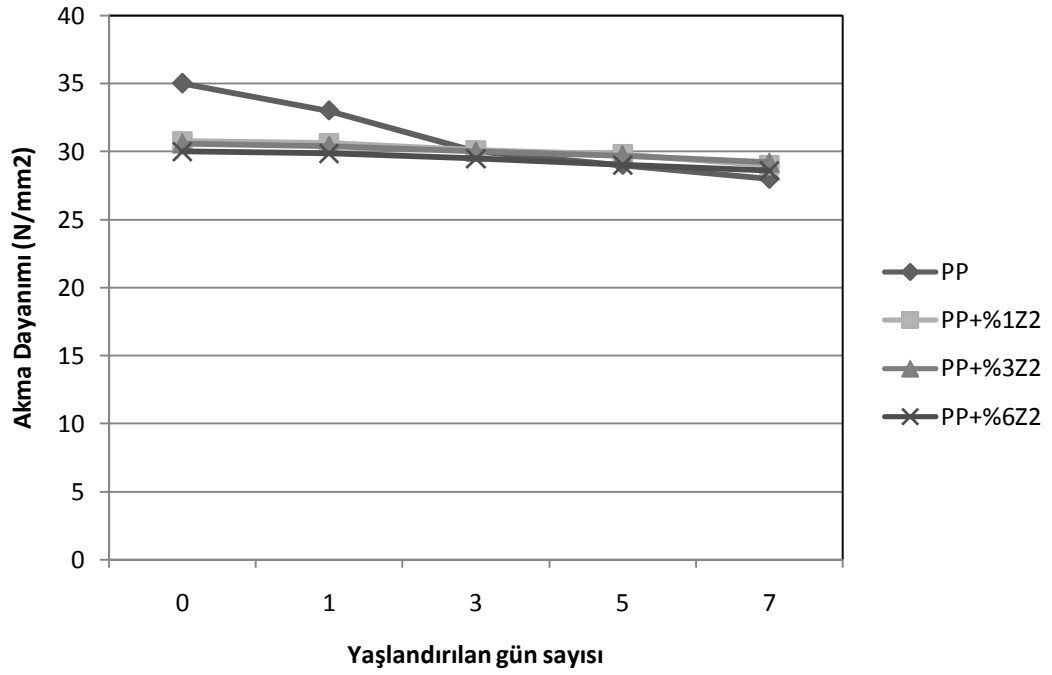
Şekil 4.61: Barit ve kalsit ikili kombinasyonunu içeren karışımların ısıtılma sonucunda akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



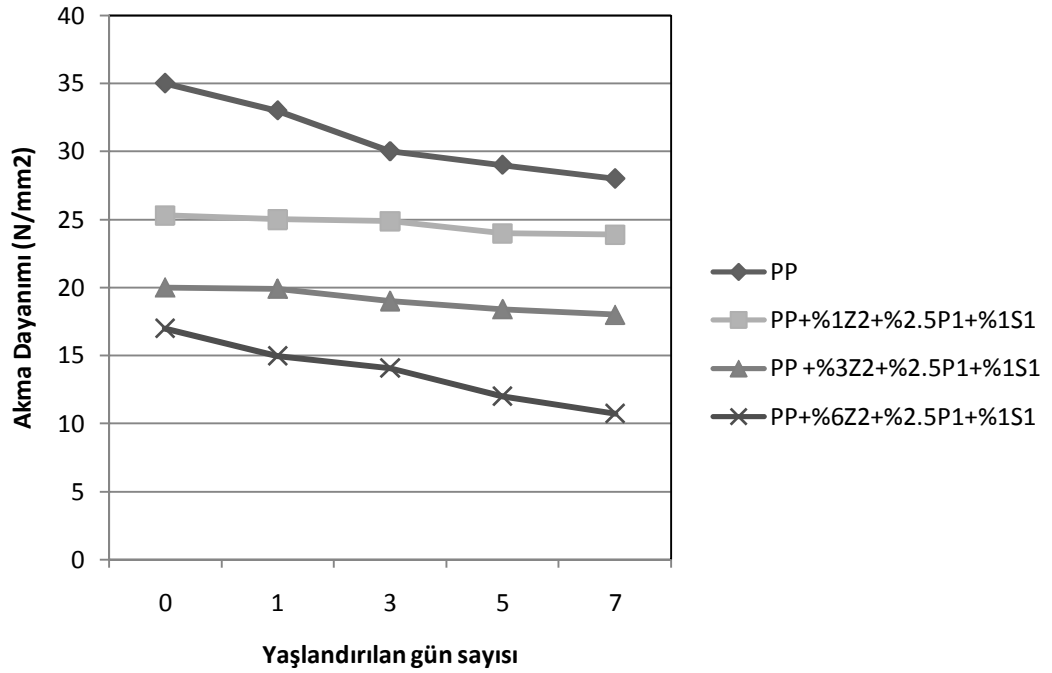
Şekil 4.62: Barit ve talk ikili kombinasyonunu içeren karışımların ısı yaşlandırma sonucu akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



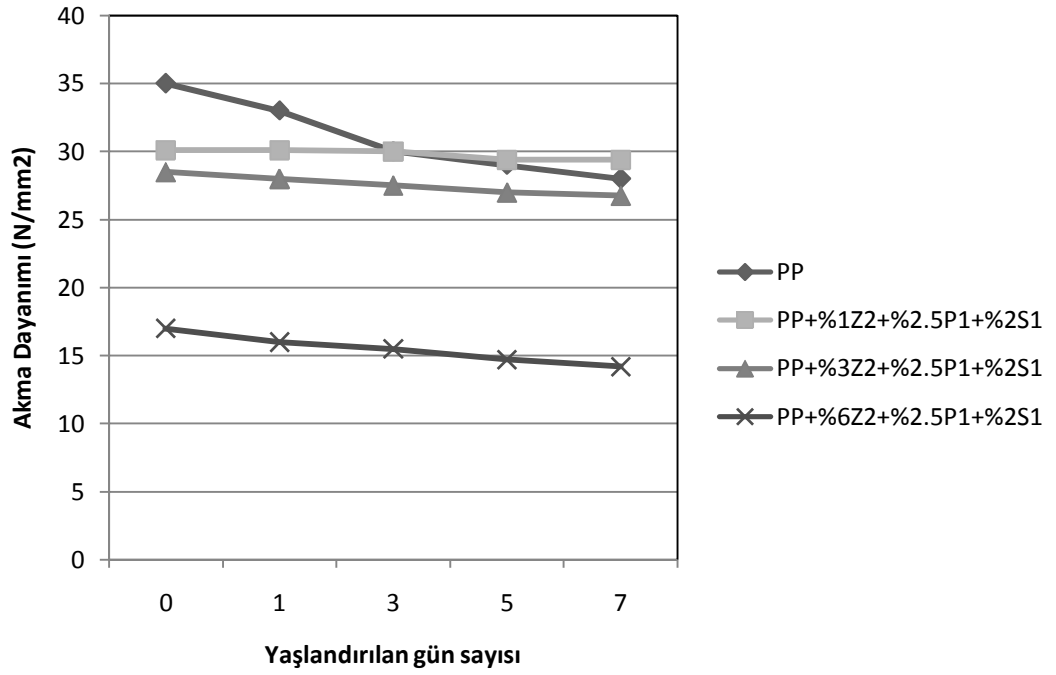
Şekil 4.63: 20 µm zeolit içeren karışımların ısı yaşlandırma sonucu akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



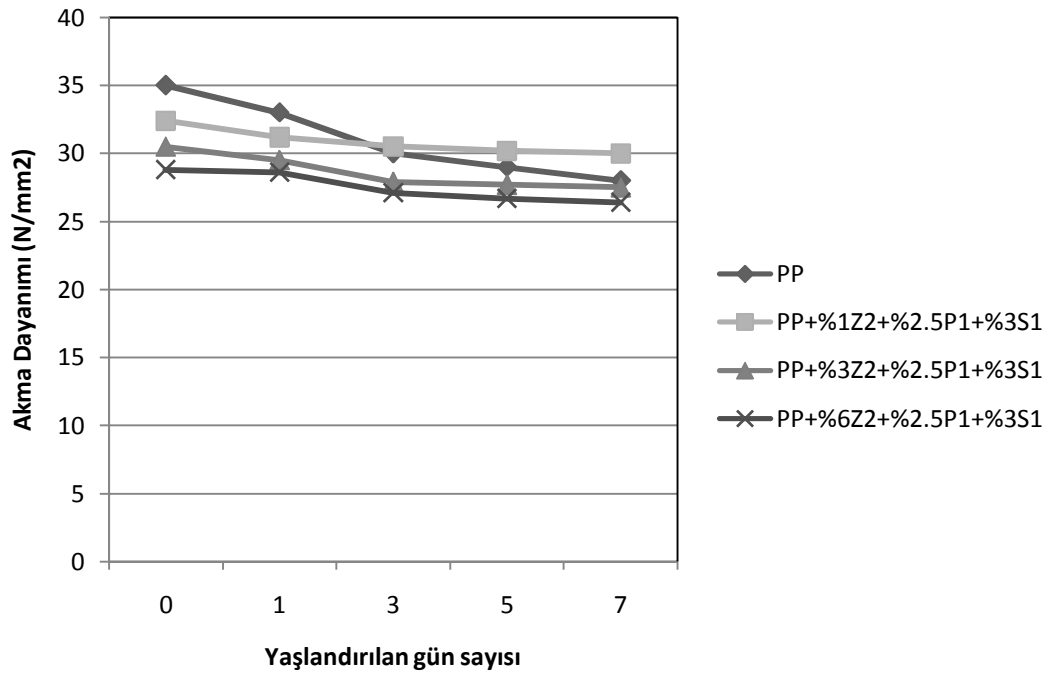
Şekil 4.64: 225 µm zeolit içeren karışımların ısı yaşlandırma sonucu akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



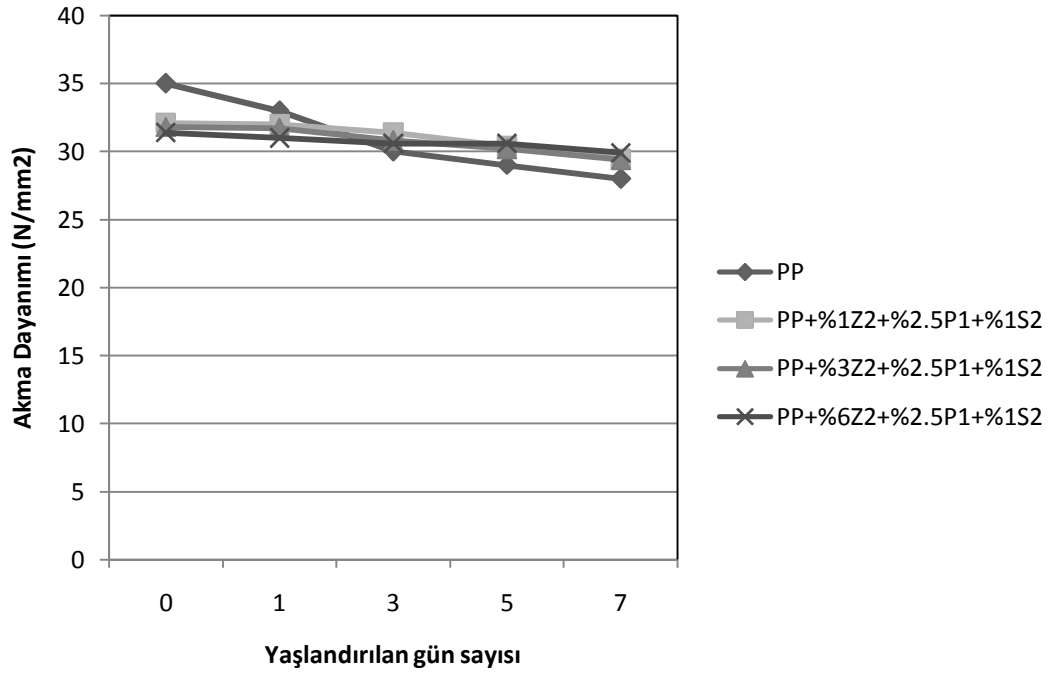
Şekil 4.65: Yüzeysel epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların ısı yaşlandırma sonucu akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



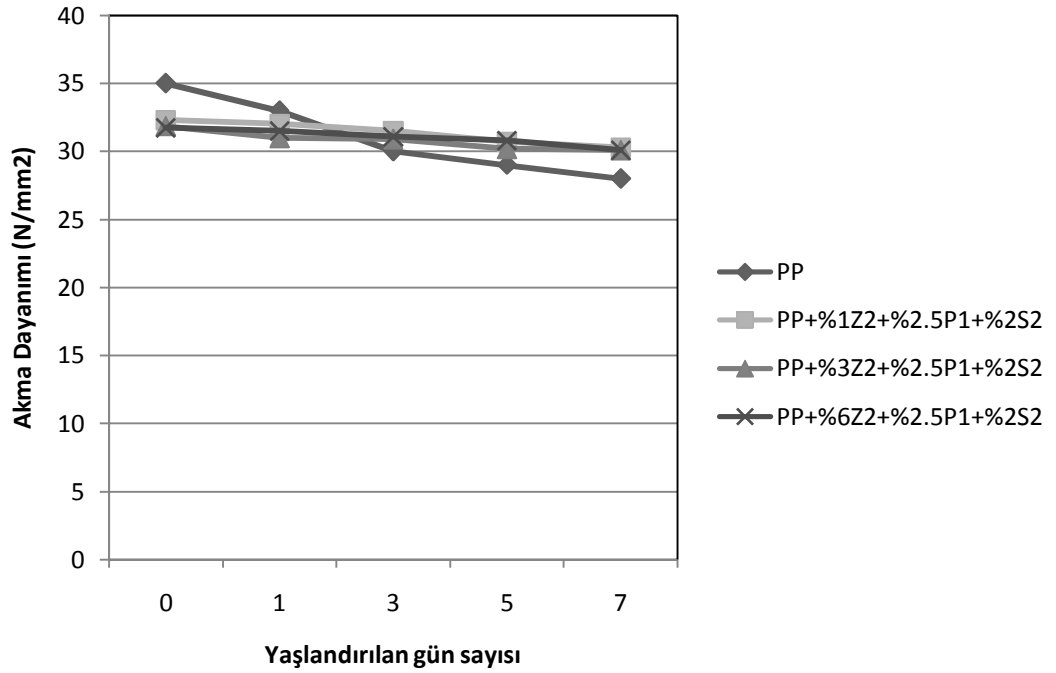
Şekil 4.66: Yüzeği epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların ısıll yaşlandırma sonucu akma dayanımı değęerlerinde meydana gelen değışimler



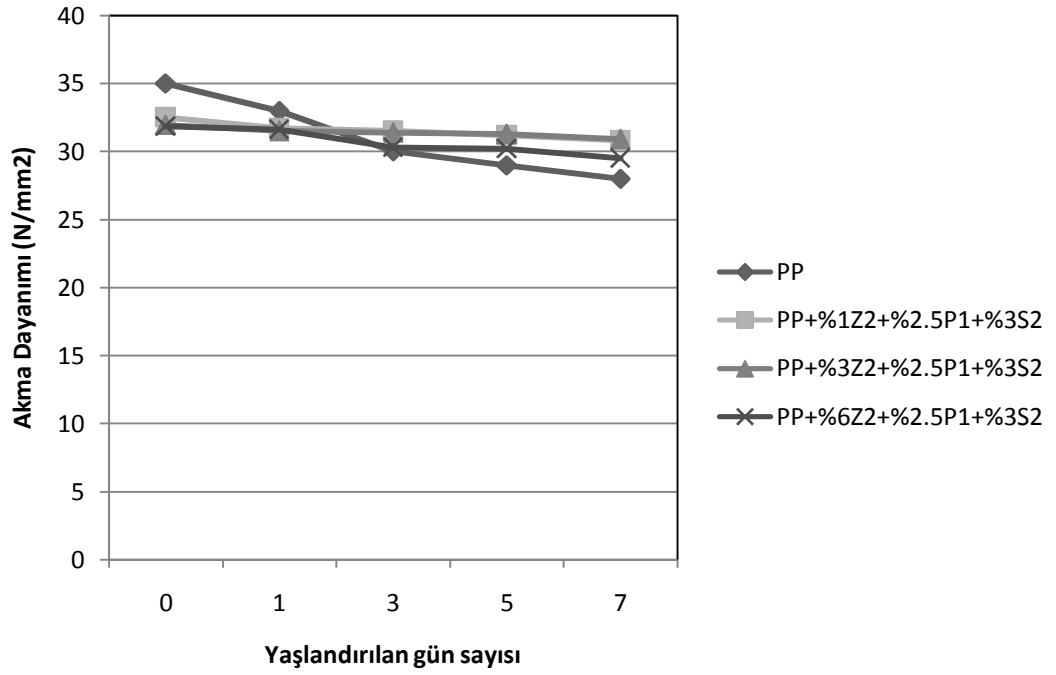
Şekil 4.67: Yüzeği epoksi silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların ısıll yaşlandırma sonucu akma dayanımı değęerlerinde meydana gelen değışimler



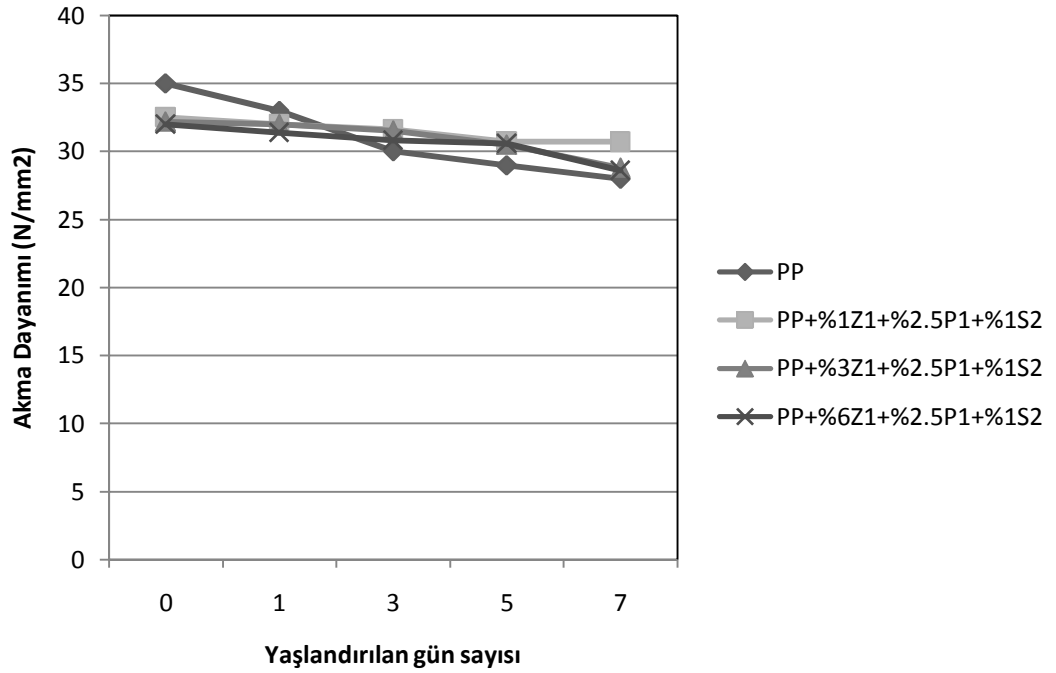
Şekil 4.68: Yüzeysel amino silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların ısıtma sonrası yaşlandırma sonucu akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



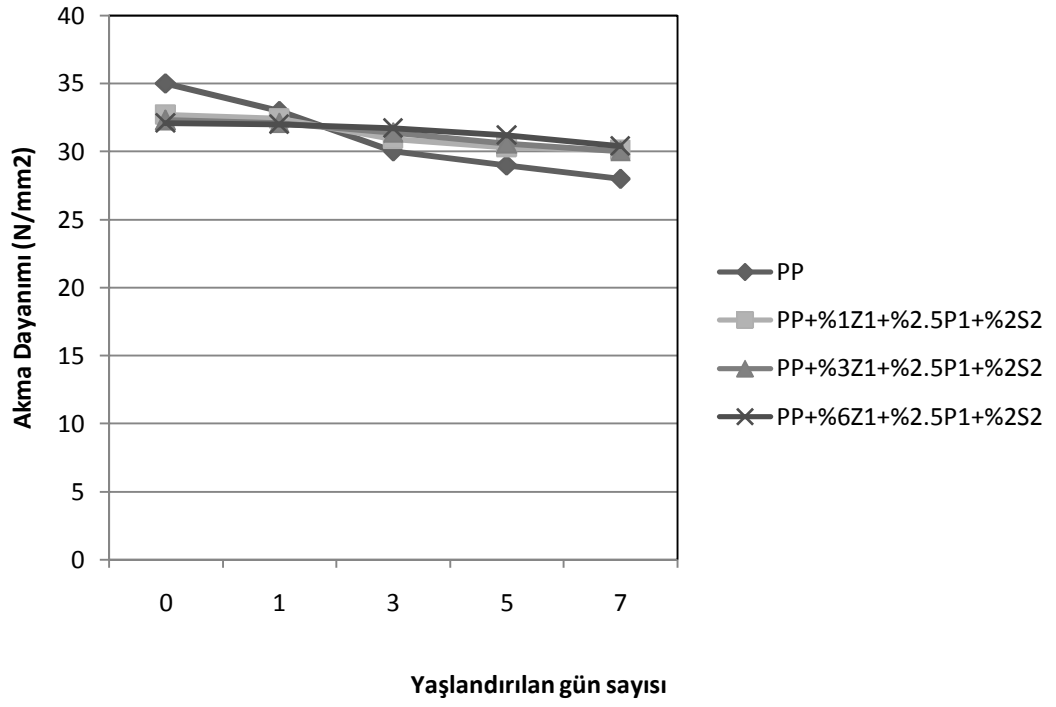
Şekil 4.69: Yüzeysel amino silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların ısıtma sonrası yaşlandırma sonucu akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



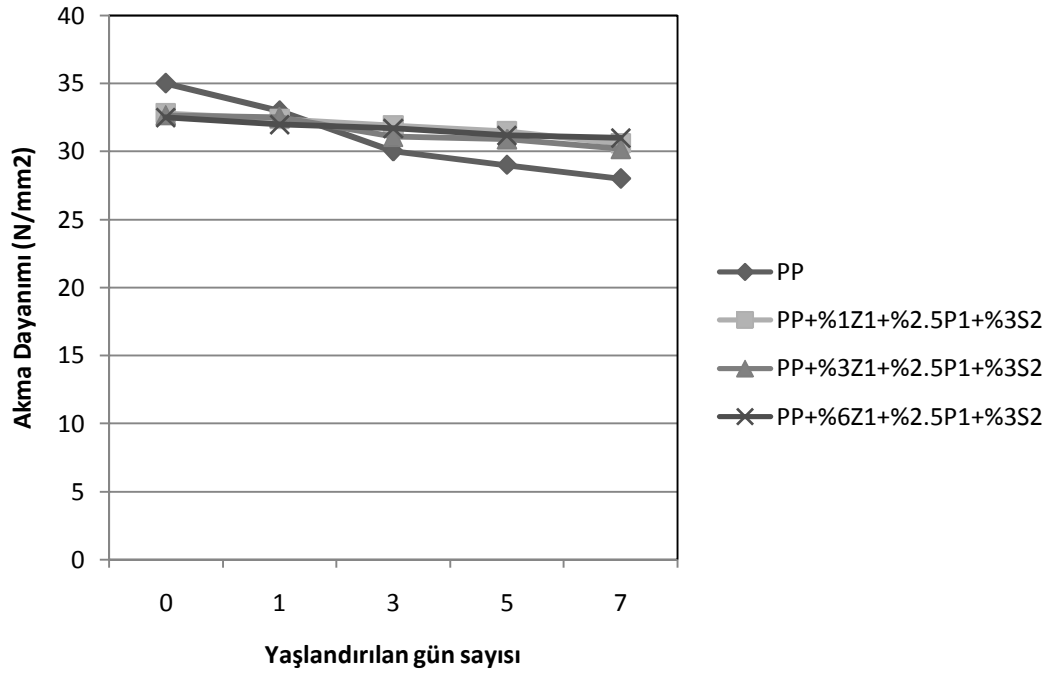
Şekil 4.70: Yüzei amino silanla modifiye edilmiş 225 µm zeolit içeren karışımların ısıll yaşlandırma sonucu akma dayanımı değęerlerinde meydana gelen değışimler



Şekil 4.71: Yüzei amino silanla modifiye edilmiş 20 µm zeolit içeren karışımların ısıll yaşlandırma sonucu akma dayanımı değęerlerinde meydana gelen değışimler



Şekil 4.72: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 20 µm zeolit içeren karışımların ısı yaşlandırma sonucu akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.73: Yüzeyi amino silanla modifiye edilmiş 20 µm zeolit içeren karışımların ısı yaşlandırma sonucu akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Deneyleerde beş farklı dolgu maddesi, bir çift vidalı ekstrüder ile polipropilen içerisine katılıp, hazırlanan karışımlar enjeksiyonla kalıplanarak, bu kalıplardan uygun test örnekleri hazırlanmıştır. Bu örnekler ile de sertlik, yoğunluk, eriyik akış indisi gibi fiziksel testler ve çekme, darbe, ısıl yaşlandırma gibi mekanik testler gerçekleştirilmiştir. Dolgu maddesi olarak, talk, kaolin, kalsit, barit ve farklı iki tanecik boyutunda (225µm ve 20µm) zeolit kullanılmıştır. İlk dört dolgu maddesi %10-%40 arasında değişen kütleli yüzdelerde, zeolit ise %1-%6 arasında değişen kütleli yüzdelerde polipropilen içerisine katılmıştır. Ayrıca, barit ve ikinci bir dolgu maddesinden oluşan, dolgu maddelerinin ikili kombinasyonları da PP içerisine katılarak, dolgu maddelerinin sinerjistik etkisinin, mekanik ve fiziksel özelliklere olan etkisi incelenmiştir. Deneyleerde zeolit iki farklı silanla (amino ve epoksi silan), silanların artan hacimsel yüzdelerde (%1-%3) kullanılmasıyla yüzey modifikasyonuna tabi tutulmuştur. Silanla yüzey modifikasyonu yapılmış zeolitler PP ile karıştırılırken polariteyi artırmak amacıyla, ekstrüder aşamasında PP-g-MAH kütlece %2.5 sabit oranında karışımlara ilave edilmiştir.

Beş katkı maddesinin de PP'ye eklendiğinde sertlik ve yoğunluk değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Dolgu maddelerinin ilavesi PP'nin saf haline göre akış özelliklerini iyileştirmiş, katkı maddesi ilavesi ile viskozite azalmış ve polimerin işlenebilirliği artmıştır. Kaolin ve baritin artan miktarlarda kullanılması akış özelliklerini daha da iyileştirirken, kalsit, talk ve zeolit artan miktarlarda kullanıldığında akış özelliklerinde azalmalar meydana gelmiştir. Talkın tabakalı yapıda olmasının, zeolit ve kalsitin yüksek oranlarda PP içerisine katıldığında ekstrüderin vidalarının dönmesini iyice zorlaştırmasının bu duruma neden olduğu düşünülmektedir.

Çekme testlerinde ise dolgu maddeleri ilavesiyle, akma dayanımı ve % uzama değerlerinde azalmalar meydana gelmiştir. Özellikle kaolin ve zeolit artan miktarlarda PP içerisinde kullanıldığında çok fazla topaklanma eğiliminde oldukları düşünülmektedir ve bu durumunda mekanik özellikleri kötü etkilediği

gözlemlenmiştir. Akma dayanımı ve % uzama değerleri için, tüm katkı maddeleri içinde en iyi sonuçlar, küresel yapıda olan ve iyi yüzey yapışma özelliklerinde olmadıkları düşünülen kalsit ve baritte elde edilmiştir. Bu durumun ise kalsit ve baritin diğer katkı maddelerine göre matris içinde daha iyi disperse olmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Talkın tabakalı yapıda olmasından dolayı diğer katkı maddelerine göre daha iyi % uzama ve akma dayanımı değerleri vermesi düşünülmüştür. Bu durum gerçekleşirse de, talk içeren kompozitlerin, artan talk miktarı ile akma dayanımı değerleri %10,81 azalırken, bu durum kaolinde %13,79, kalsitte %19,69 ve baritte ise %21,03 olmuştur. Dolgu maddelerinin ikili kombinasyonlarının da, tek başlarına kullanıldıkları durumlardakine benzer sonuçlar verdiğini görmekteyiz. Test sonuçlarından, barit ve kalsit ikili kombinasyonun daha iyi uyum sergilediğini görmekteyiz.

Zeolitin ise polimer matris ile yüzey uyumluluğunun iyi olmadığından düşünülmesinden sonra, iki farklı silanla (gama-aminopropiltrioksolan ve gama glisidoksipropiltrimetoksolan) zeolitin yüzeyi modifiye edilmiştir. 20 µm tanecik boyutlu zeolitin epoksi silanla modifikasyonu esnasında jelleşme meydana geldiğinden, işlem gerçekleştirilememiştir. Kullanılan tanecik boyutunun katalizlenme etkisi yaratarak jelleşmeyi tetiklediği düşünülmektedir. 225 µm ortalama tanecik boyutlu zeolit için amino ve epoksi silanla modifikasyon işlemi ise başarı ile gerçekleştirilmiştir. Epoksi silan kullanıldığında 225 µm ortalama tanecik boyutlu zeolit içeren karışımların mekanik özelliklerinde beklenen iyileşmelerin elde edilmediği gözlemlenmiştir. Sadece kütlece %1 zeolit ve hacimce %3 epoksi silan kullanılan karışımların akma ve darbe dayanımlarında nisbi artışlar tespit edilmiştir. Epoksi silanın daha yüksek hacimsel yüzdelerde kullanılmasının mekanik özelliklerde daha fazla iyileşmelere neden olacağı düşünülmektedir. Amino silanla yüzey modifikasyonu yapıldığında ise, özellikle 225 µm ortalama tanecik boyutlu zeolit içeren kompozitlerin akma ve darbe dayanımlarında belirgin artışlar görülmüştür. Darbe dayanımı değerleri yüzeyi modifiye edilmemiş örneklere göre, %4 ila %16 arasında iyileştirilirken, akma dayanımı değerleri %4 ila %6 arasında iyileştirilmiştir. 20 µm ortalama tanecik boyutlu zeolit içeren karışımların amino silanla yüzey modifikasyonu sonucu akma dayanımı değerlerinde, 225 µm ortalama tanecik boyutlu zeolitte olduğu kadar artışlar olmamıştır. Bunun nedeninin ise, amino

silanın 20 µm ortalama tanecik boyutlu zeolit etrafında daha kalın bir tabaka oluşturması ve kopmaların bu tabakalardan başlaması olarak düşünülmektedir. Fakat, 20 µm ortalama tanecik boyutlu zeolit de amino silanla yüzey modifikasyonuna tabi tutulduğunda, hazırlanan kompozitlerin tokluk değerlerinde artışlar olmuş ve darbe dayanımı değerlerinde modifiye edilmemiş örneklere göre %1 ila %19 arasında artışlar elde edilmiştir.

Tek dolgu maddesi içeren kompozitlerde ise en yüksek darbe dayanımı değerleri CaCO₃ içeren örneklerden elde edilmiştir. Özellikle %10 kalsit katkılı kompozitlerde, darbe dayanımı değerinin PP'nin saf haliyle aynı olduğu ya da başka bir ifadeyle %10 oranında kalsit kullanılmasının PP'nin darbe değerini değiştirmedeği söylenebilir. Kalsit oranının artmasıyla kompozitlerin darbe dayanımı değerlerinin azalmasının ise PP/CaCO₃ ara yüzeyindeki zayıf yapışmadan kaynaklandığı düşünülmektedir. İyi taneciklerin varlığının dispersiyonu kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Dolayısıyla, mineral dolguların boyutlarının iyi olduğu ve iyi disperse oldukları durumlarda ki kompozitin kırılabilirliği esnasında gerilim daha büyük olacaktır ve tanecikler etrafında daha kolay meydana gelen plastik deformasyon tarafından darbe enerjisi daha fazla absorbe edilecektir.

Dolgu maddelerinin ikili kombinasyonlarında da benzer bir durum söz konusudur. Baritin kalsit ile birlikte kullanıldığı iki dolgu maddesi içeren kompozitlerde darbe dayanımı değerleri, diğer iki dolgu maddesi içeren kompozitlere göre daha yüksek darbe dayanımı değerleri vermiştir.

Isıl yaşlandırma testi sonuçlarını incelediğimizde ise katkı maddesi kullanılmasının degradasyonu hızlandırdığı ve yaşlandırılan gün sayısı arttıkça hazırlanan kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin kötüleştiği tespit edilmiştir. Özellikle ısı ile, kaolin içeren örneklerin degradasyonu 5. ve 7. gün sonunda tam bir degradasyon ile sonuçlanmıştır. Isıl yaşlandırma sonucu meydana gelen zincir bölünmeleri ve molekül ağırlığı kaybı mekanik özelliklerin kötüleşmesine neden olmuştur.

Tüm bu faktörler göz önüne alındığında, deneylerde kullanılan katkı maddeleri içinde en iyi sonuçlar sırasıyla kalsit, barit, talk, kaolin ve zeolitte elde edilmiştir.

Zeolitin ise silanlarla yüzey modifikasyonunun, zeolit içeren örneklerin mekanik özelliklerinde iyileşmelere neden olduğu tespit edilmiştir.

Deneylerde kullanılan katkı maddelerinin nano boyutta kullanılması ve zeolitte olduğu gibi diğer dört katkı maddesinin de yüzey modifikasyonuna tabi tutulması durumunda mekanik özelliklerin iyileştirileceği düşünülmektedir.

Çeşitlilik ve rezerv açısından oldukça zengin maden yataklarına sahip olan ülkemiz, birçok madende dünyanın en büyük rezervlerine sahiptir. Dünya maden sektöründe rekabet gücümüzün yüksek olduğu madenlerimizden birisi de zeolittir. Dolayısıyla, zeolitin alternatif bir katkı maddesi olarak polipropilen ile kullanılabileceği yaptığımız çalışmada açıkça görülmektedir. Hem zeolitin hem de diğer dört katkı maddesinin, PP ile kıyaslandığında çok daha ekonomik olması hazırlanan kompozit malzemelerin daha ucuza elde edilmesine olanak sağlamaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Baysal, B., “Polimer Kimyası”, 2. Baskı, *ODTÜ Basım İşliği*, 19, (1994).
- [2] Basan, S., “Polimer Kimyası”, 88, *Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları*, 12-16, (2001).
- [3] Pişkin, E., “Polimer Teknolojisine Giriş”, 2. Baskı, *İnkılap Kitapevi*, 1-35, 147-153 (1987).
- [4] Kalpakjian, S., “Manufacturing Engineering and Technology”, First edition, *Addison-Wesley Publishing Company*, 211-234, (1989).
- [5] Ezdeşir, A., Erbay, E., Taşkıran, İ., Yağcı, M., A., Cöbek, M., Bilgiç, T., “Polimerler”, 2. Baskı, *Pagev Yayınları*, 57-71, (1999).
- [6] Beşergil, B., “Polimer Kimyası”, *Gazi Kitapevi*, 29-30, 82-85, 105-112, (2003).
- [7] Crawford, R., J., “Plastics Engineering”, Second edition, *Pergamon Press*, 3-22, 42-43, (1987).
- [8] Saçak, M., “Polimer Kimyası”, 3. Baskı, *Gazi Kitapevi*, 33-35, (2006).
- [9] Savaşçı, Ö., T., Uyanık, N., Akovalı, G., “Plastikler ve Plastik Teknolojisi”, 2. Baskı, *Pagev Yayınları*, 17-18, 257-260, (2002).
- [10] Gürü, M., ve Yalçın, H., “Malzeme Bilgisi”, 2. Baskı, *Palme Yayıncılık*, 328, (2006).
- [11] Şahin, Ş., ve Şahin, T., “Kalsiyum Karbonat Katkılı Polipropilen Random Kopolimer Malzemenin Mekanik Özelliklerine Soğuk Çekmenin Etkisi”, *8. Uluslar Arası Kırılma Konferansı*, Yıldız Teknik Üniversitesi, 320-329, İstanbul, 7-9 Kasım (2007).
- [12] Savaşkan, T., “Malzeme Bilgisi ve Muayenesi”, *Beta Yayıncılık*, 53-54, (1999).
- [13] Roff, W., J., “Fibres, Plastics and Rubbers”, First edition, *Butterworths Scientific Publications*, 10-11, 21-28, (1971).
- [14] Birlik, M., “Petrokimya Özel İhtisas Komisyonu Raporu”, *T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı, DPT: 2367-ÖİK: 433, DPT Yayınları Ankara*, 591-595, (1994).

- [15] Chen, H., Wang, M., Lin, Y., Chan, C-M., Wu, J., “Morphology and mechanical property of binary and ternary polypropylene nanocomposites with nanoclay and CaCO₃ particles”, *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 3409-3416, (2007).
- [16] Abu Bakar, M., B., Leong Y., W., Ariffin, A., Mohd. Ishak, Z., A., “Mechanical, flow and morphological properties of talc- and kaolin-filled polypropylene hybrid composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 434-441, (2007).
- [17] Wang, Z., “Toughening and reinforcing of polypropylene”, *Journal of Applied Polymer Science*, 60, 2239-2243, (1996).
- [18] Mohmeyer, N., Behrendt, N., Zhang, X., Smith, P., Altstadt, V., Sessler, G., M., Schmidt, H., W., “Additives to improve the electret properties of isotactic polypropylene”, *Polymer*, 48, 1612-1619, (2007).
- [19] Gachter, R., Müller, H., “Plastics Additives Handbook”, Fourth edition, *Hanser/Gardner Publications*, 525-561, (1993).
- [20] Kotek, J., Kelnar, I., Baldrian, J., Raab, M., “Tensile behaviour of isotactic polypropylene modified by specific nucleation and active fillers”, *European Polymer Journal*, 40, 679-684, (2004).
- [21] Zhou, Y., Mallick, P., K., “Effects of melt temperature and hold pressure on the tensile and fatigue properties of an injection molded talc-filled polypropylene”, *Polymer Engineering and Science*, 45, 755-763, (2005).
- [22] Othman, N., Ismail, H., Mariatti, M., “Effects of compatibilisers on mechanical and thermal properties of bentonite filled polypropylene composites”, *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1761-1774, (2006).
- [23] Freedonia Group Inc., Principia Partners., “New studies forecast US market growth for reinforced plastics, reinforcements and fillers”, *Additives for Polymer*, 10-12, (2005).
- [24] Hohenberger, W., “Fillers and Reinforcements”, Fifth edition, *Plastics Additives Handbook*, 901-948, (2003).
- [25] Leong, Y., W., Abu Bakar, M., B., Mohd. Ishak, Z., A., Ariffin, A., Pukanszky, B., “Comprasion of the mechanical properties and interfacial interactions between talc, kaolin and calcium carbonate filled polypropylene composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 3315-3326, (2004).
- [26] Mareri, P., Bastide, S., Binda, N., Crespy, A., “Mechanical behaviour of polypropylene composites containing fine mineral filler: Effect of filler surface treatment”, *Composites Science and Technology*, 58, 747-752, (1998).
- [27] Markarian, J., “Mineral modifiers fill the gap-keeping costs down without losing quality”, *Plastics Additives and Compounding*, 20-25, (2007).

- [28] Maged, A., O., Ayman, A., Ulrich, W., S., “Influence of excessive filler coating on the tensile properties of LDPE-calcium carbonate composites”, *Polymer*, 45, 1177-1183, (2004).
- [29] Arslan, İ., H., “Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu”, *T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı, DPT: 2618-ÖİK: 629, DPT Yayınları Ankara*, 53-69, (2001).
- [30] Supaphol, P., Harnsiri, W., Junkasem, J., “Effects of calcium carbonate and its purity on crystallization and melting behavior, mechanical properties and processability of syndiotactic polypropylene”, *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 201-212, (2004).
- [31] İnel, İ., “Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu”, *T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı, DPT: 2611-ÖİK: 622, DPT Yayınları Ankara*, 39-83, 175-204 (2001).
- [32] Ariffin, A., Mansor, A., S., Jikan, S., S., Mohd. Ishak, Z., A., “Mechanical, morphological and thermal properties of polypropylene/kaolin composite. Part I. The effects of surface-treated kaolin and processing enhancement”, *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 3901-3916, (2008).
- [33] Ağrılı, H., “Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu”, *T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı, DPT: 2621-ÖİK: 632, DPT Yayınları Ankara*, 29-44, (2001).
- [34] Ağrılı, H., “Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu”, *T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı, DPT: 2619-ÖİK: 630, DPT Yayınları Ankara*, 56-74, (2001).
- [35] Metin, D., Tihminlioğlu, F., Balköse, D., Ülkü, S., “The effect of interfacial interactions on the mechanical properties of polypropylene/natural zeolite composites”, *Composites Part A: Applied science and manufacturing*, 35, 23-32, (2004).
- [36] Gonzales, J., Albano, C., Ichazo, M., Diaz, B., “Effects of coupling agents on mechanical and morphological behavior of the PP/HDPE blend with two different CaCO₃”, *European Polymer Journal*, 38, 2465-2475, (2002).
- [37] Ozkoc, G., Bayram, G., Bayramlı, E., “Effects of polyamide 6 incorporation to the short glass fiber reinforced ABS composites: an interfacial approach”, *Polymer*, 45, 8957-8966, (2004)
- [38] Leong, Y., W., Abu Bakar, M., B., Ishak, Z., A., M., Ariffin, A., “Filler treatment effects on the weathering of talc-, CaCO₃- and kaolin-filled polypropylene hybrid composites”, *Materials Science and Composites*, 13, 659-684, (2006).

- [39] Svehlova, V., Poloucek, E., “Mechanical properties of talc-filled polypropylene-influence of filler content, filler particle size and quality of dispersion”, *Polymer Science*, 214, 91-99, (1994).
- [40] Kundu, P., P., Biswas, J., Kim, H., Shim, S., E., Choe, S., “Effect of calcite and calcite/zeolite hybrid fillers on LLDPE and PP composites”, *Advances in Polymer Technology*, 23, 230-238, (2004).
- [41] Qiu, G., X., Raue, F., Gottfried, W., E., “Mechanical properties and morphologies of PP/mPE/filler composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 3029-3035, (2002).
- [42] da Silva, A., L., N., Rocha, M., C., G., Moraes, M., A., R., Valente, C., A., R., Coutinho, F., M., B., “Mechanical and rheological properties of composites based on polyolefin and mineral additives”, *Polymer Testing*, 21, 57-60, (2002).
- [43] Kansu, Y., “Cam küre, CaCO₃ ve talk dolgulu polipropilen hibrit kompozitlerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 46-80, (2005).
- [44] Kızıl, V., “Effects of fillers on the mechanical properties of injection molded polypropylene”, Yüksek Lisans Tezi, *Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 37-91, (2001).
- [45] Gorna, K., Hund, M., Vucak, M., Gröhn, F., Wegner, G., “Amorphous calcium carbonate in form of spherical nanosized particles and its application as fillers for polymers”, *Materials Science and Engineering A*, 477, 217-225, (2008).
- [46] Leong, Y., W., Mohd. Ishak, Z., A., Ariffin, A., “Mechanical and thermal properties of talc and calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 3327-3336, (2004).
- [47] Shelesh-Nezhad, K., Taghizadeh, A., “Shrinkage behavior and mechanical performances of injection molded polypropylene/talc composites”, *Polymer Engineering and Science*, 47, 2124-2128, (2007).
- [48] Lapcik, L., Jr., Jindrova, P., Lapcikova, B., Tamblyn, R., Greenwood, R., Rowson, N., “Effect of the talc filler content on the mechanical properties of polypropylene composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 2742-2747, (2008).
- [49] Biswas, J., Kim, H., Choe, S., “Properties of highly filled polypropylene derivative composites containing calcite and zeolite”, *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 2627-2639, (2006).
- [50] Pehlivan, H., Balköse, D., Ülkü, F., Tihminlioğlu, F., “Characterization of pure and silver exchanged natural zeolite filled polypropylene composite films”, *Composites Science and Technology*, 65, 2049-2058, (2005).

- [51] Djoumaliski, S., Zipper, P., "Modification of recycled polymer blends with activated natural zeolite", *Macromolecular Symposium*, 6th Austrian polymer meeting, Vienna, 391-400, (2004).
- [52] ISO 3451-1, "Plastics-Determination of ash-Part 1: General methods", *International Standard Organization*, (1999).
- [53] ISO 868, "Plastics and ebonite-Determination of indentation hardness by means of a durometer (shore hardness)", *International Standard Organization*, (2003).
- [54] ISO 1183, "Plastics-Methods for determining the density of non-cellular plastics-Part 1: Immersion method, liquid pycnometer method and titration method", *International Standard Organization*, (2006).
- [55] ISO 1133, "Plastics, Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and the melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics", *International Standard Organization*, (2007).
- [56] ISO 37, "Rubber, vulcanized or thermoplastic-Determination of tensile stress-strain properties", *International Standard Organization*, (1997).
- [57] ISO 180, "Plastics-Determination of Izod Impact Strength", *International Standard Organization*, (2000).
- [58] ISO 188, "Rubber, vulcanized or thermoplastic-Accelerated ageing and heat resistance tests", *International Standard Organization*, (1998).
- [59] Demir, H., Balköse, D., Ülkü, S., "Influence of surface modification of fillers and polymer on flammability and tensile behaviour of polypropylene-composites", *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1079-1085, (2006).
- [60] Fu, S-Y., Feng, X-Q., Lauke, B., Mai, Y-W., "Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites", *Composites Part B: engineering*, 39, 933-961, (2008).
- [61] Hsueh, C., H., "Effects of aspect ratios of ellipsoidal inclusions on elastic stress transfer of ceramic composites", *Journal of the American Ceramic Society*, 72, 344-347, (1987).
- [62] Zhu, Z., K., Yang, Y., Yin, J., Qi, Z., N., "Preparation and properties of organosoluble polyimide/silica hybrid materials by sol-gel process", *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 2977-2984, (1999).
- [63] Young, R., J., Beaumont, P., W., R., "Effect of composition upon fracture of silica particle-filled epoxy-resin composites", *Journal of Materials Science*, 12, 684-692, (1977).

- [64] Pukanszky, B., Voros, G., "Mechanism of interfacial interactions in particulate filled composites", *Composite Interfaces*, 1, 411-427, (1993).
- [65] Nakamura, Y., Yamaguchi, M., Okubo, M., Matsumoto, T., "Effects of particle size on mechanical and impact properties of epoxy resin filled with spherical silica", *Journal of Applied Polymer Science*, 45, 1281-1289, (1992).
- [66] Reynaud, E., Jouen, T., Gauthier, C., Vigier, G., Varlet, J., "Nanofillers in polymeric matrix: a study on silica reinforced PA6", *Polymer*, 42, 8759-8768, (2001).
- [67] Ou, Y., Yang, F., Yu, Z., Z., "A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization", *Journal of Polymer Science. Part B. Polymer Physics*, 36, 789-795, (1998).
- [68] Dekkers, M., E., J., Heikens, D., "The effect of interfacial adhesion on the tensile behavior of polystyrene-glass-bead composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 28, 3809-3815, (1983).
- [69] Fu, S., Y., Lauke, B., "Characterization of tensile behaviour of hybrid short glass fibre calcite particle ABS composites", *Composite Part A*, 29A, 575-583, (1998).
- [70] Fu, S., Y., Lauke, B., "Analysis of mechanical properties of injection molded short glass fibre (SGF)/calcite/ABS composites", *Journal of Materials Science and Technology*, 13, 389-396, (1997).
- [71] Liang, J., Z., Li, R., K., Y., Tjong, S., C., "Tensile fracture behaviour and morphological analysis of glass bead filled low density polyethylene composites", *Plastics Rubber and Composites Processing and Applications*, 26, 278-282, (1997).
- [72] Chacko, V., P., Farris, R., J., Karasz, F., E., "Dynamic mechanical spectrometry of nylon-12", *Journal of Applied Polymer Science*, 28, 2701-2705, (1983).
- [73] Tjong, S., C., Xu, S., A., "Ternary polymer composites: PA6,6/maleated SEBS/glass beads", *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 3231-3237, (2001).
- [74] Danusso, F., Tieghi, G., "Strength versus composition of rigid matrix particulate composites", *Polymer*, 27, 1385-1390, (1986).
- [75] Levita, G., Marchetti, A., Lazzeri, A., "Fracture of ultrafine calcium carbonate/polypropylene composites", *Polymer Composites*, 10, 39-43, (1989).
- [76] Nicolais, L., Narkis, M., "Stress-strain behavior of styrene-acrylonitrile/glass bead composites in the glassy region", *Polymer Engineering and Science*, 11, 194-199, (1971).

- [77] Nicolais, L., Nicodemo, L., “Effect of particles shape on tensile properties of glassy thermoplastic composites”, *International Journal of Polymeric Materials*, 3, 229, (1974).
- [78] Wang, K., Wu, J., Ye, L., Zeng, H., “Mechanical properties and toughening mechanisms of polypropylene/barium sulfate composites”, *Composite Part A*, 34, 1199-1205, (2003).
- [79] Rong, M., Z., Zhang, M., Q., Pan, S., L., Lehmann, B., Friedrich, K., “Analysis of the interfacial interactions in polypropylene/silica nanocomposites”, *Polymer International*, 53, 176-183, (2004).
- [80] Wu, C., L., Zhang, M., Q., Rong, M., Z., Friedrich, K., “Silica nanoparticles filled polypropylene: effects of particle surface treatment, matrix ductility and particle species on mechanical performance of the composites”, *Composites Science and Technology*, 65, 635-645, (2005).
- [81] Thio, Y., S., Argon, A., S., Cohen, R., E., “Role of interfacial adhesion strength on toughening polypropylene with rigid particles”, *Polymer*, 45, 3139-3147, (2004).
- [82] Buggy, M., Bradley, G., Sullivan, A., “Polymer-filler interactions in kaolin/nylon 6,6 composites containing a silane coupling agent”, *Composite Part A*, 36, 437-442, (2005).
- [83] Zhang, L., Li, C., H., Huang, R., “Toughness mechanism in polypropylene composites: PP toughened with elastomer and calcium carbonate”, *Journal of Polymer Science. Part B. Polymer Physics*, 42, 1656-1662, (2004).
- [84] Bartczak, Z., Argon, A., S., Cohen, R., E., Weinberg, M., “Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends. II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles”, *Polymer*, 40, 2347-2365, (1999).
- [85] Guo, T., Wang, L., Zhang, A., Cai, T., “Effects of nano calcium carbonate modified by a lanthanum compound on the properties of polypropylene”, *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 1154-1160, (2005).
- [86] Wu, S., *Journal of Applied Polymer Science*, 26, 1855, (1985).
- [87] Muratoğlu, O., K., Argon, A., S., Cohen, R., E., “Toughening mechanism of rubber-modified polyamides”, *Polymer*, 36, 921-930, (1995).
- [88] Kausch, H., H., “The effect of degradation and stabilization on the mechanical properties of polymers using polypropylene blends as the main example”, *Macromolecular Symposium*, Annual UNESCO/IUPAC conference on macromolecules and material science, Stellenbosch, 225, 165-178, (2005).
- [89] Peterson, J., D., Vyazovkin, S., Wight, C., A., “Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and polypropylene”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202, 775-784, (2001).

- [90] Öztürk, G., İ., “Selected Methods of Surface Engineering Applied to Materials Science”, Yüksek Lisans Tezi, *Sabancı Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 9-12, (2004).
- [91] Lomakin, S., M., Dubnikova, I., L., Berezina, S., M., Zaikov, G., E., “Kinetic study of polypropylene nanocomposite thermo-oxidative degradation”, *Polymer International*, 54, 999-1006, (2005).
- [92] Wang, X., Chen, X., Yu, W., Ji, Y., Hu, X., Xu, J., “Applications of rheological torque-time curves to the study of thermooxidative degradation of polypropylene powder”, *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 1316-1330, (2007).
- [93] Leong, Y., W., Abu Bakar, M., B., Mohd Ishak, Z., A., Ariffin, A., “Characterization of talc/calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites weathered in a natural environment”, *Polymer Degradation and Stability*, 83, 411-422, (2004).

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Isparta'nın Yalvaç ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Yalvaç'ta tamamladı. 1998 yılında Yalvaç Atatürk Lisesinden mezun olduktan sonra Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümünde üniversite eğitimine başladı. Lisans eğitimini 2002 yılında bölüm üçüncüsü olarak tamamladı. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine devam etmektedir. 2006 yılından bu yana Kocaeli Üniversitesi Köseköy Meslek Yüksekokulu Kimya Programında Öğretim Görevlisi olarak çalışmaktadır.